



**Luís Filipe  
Carvalho da Silva**

**Crescimento de cristais cintiladores para detecção  
da radiação gama**



**Universidade de  
Aveiro  
2010**

Departamento de Física

**Luís Filipe  
Carvalho da Silva**

**Crescimento de cristais cintiladores para detecção  
da radiação gama**



**Universidade de  
Aveiro  
2010**

Departamento de Física

**Luís Filipe  
Carvalho da Silva**

**Crescimento de cristais cintiladores para detecção  
da radiação gama**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Dra. Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação científica do Dr. João Veloso, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Aos meus tios, José e Alice. Obrigado por tudo!

## **o júri**

presidente

**Prof. Dr. João de Lemos Pinto**  
professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

arguente

**Prof. Dr. Joaquim Marques Ferreira dos Santos**  
professor associado com agregação do Departamento de Física da Universidade de Coimbra

orientador

**Prof. Dr. Florinda Mendes da Costa**  
professora associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

co-orientador

**Prof. Dr. João Filipe Calapez de Albuquerque Veloso**  
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Florinda Costa e Prof. João Veloso, pelo acompanhamento, motivação e partilha de conhecimento.

Ao Dr. António José Fernandes por todo o auxílio prestado, principalmente pela disponibilidade para auxiliar no alinhamento dos precursores no sistema de LFZ e também pela realização de espectroscopia Raman às amostras.

Ao Mestre Ricardo Carvalho pela partilha de conhecimento, de bibliografia e pela disponibilidade demonstrada sempre que necessário.

À Doutora Teresa Monteiro pelo auxílio prestado na interpretação de alguns resultados.

À Doutora Rosário Soares pela caracterização das amostras por difracção de raios X.

À Doutora Marta Ferro pelo auxílio na realização de microscopia electrónica de varrimento.

Ao Mestre Nuno Ferreira pela disponibilidade demonstrada ao longo deste trabalho e pelo auxílio prestado.

Assim como a todas as outras pessoas que contribuíram para o sucesso desta dissertação.

## palavras-chave

Cristais cintiladores; Fusão de zona com laser; Germanato de bismuto; Mulite; Ortossilicato de lutécio.

## resumo

Este trabalho tem como objectivo o crescimento de cristais para cintilação de radiação gama. Os materiais utilizados foram a mulite dopada com neodímio, o germanato de bismuto e o ortossilicato de lutécio. Estes materiais foram crescidos pela técnica de fusão de zona com laser. A caracterização das fibras foi efectuada através de difracção de raios X, espectroscopia Raman e de fotoluminescência e microscopia electrónica de varrimento. As medidas de cintilação foram efectuadas acoplando as fibras crescidas a um tubo fotomultiplicador, numa câmara escura, utilizando uma fonte emissora de radiação gama.

As fibras de mulite dopadas com neodímio revelaram-se policristalinas com um carácter fortemente anisotrópico. Os cristais de composição química  $\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_{4,8}$  e estrutura ortorrômbica desenvolveram-se paralelamente ao eixo da fibra, sendo [001] a direcção preferencial de crescimento. A espessura dos cristais diminui com o aumento da velocidade de crescimento e o neodímio encontra-se apenas nas fronteiras de grão, as quais constituem uma segunda fase vítrea. A segregação do neodímio para as fronteiras de grão poderá constituir a principal razão para a não cintilação destas fibras, bem como a baixa densidade da mulite que é responsável por um baixo poder de paragem.

Neste trabalho foram também crescidas fibras de germanato de bismuto (BGO) a diferentes velocidades. Estas fibras apresentam uma única fase cristalina o  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  e ao serem excitadas com radiação ultravioleta (290 nm) os cristais emitem radiação luminosa numa banda larga na região do azul/verde. O rendimento de cintilação foi medido em função de vários parâmetros experimentais, em particular estudou-se a influência da posição da fibra (vertical ou horizontal), da velocidade de crescimento da variação do número e altura das fibras. Foi ainda estudado o efeito do revestimento das fibras com *teflon*. Os resultados obtidos permitiram concluir que as fibras crescidas a menor velocidade apresentam maior rendimento de cintilação e que é possível aumentar este rendimento se estas forem revestidas com *teflon* e colocadas na posição horizontal. A variação do rendimento de cintilação em função da altura e do número de fibras revelou-se linear.

No âmbito desta dissertação foram ainda crescidas fibras de ortossilicato de lutécio a diferentes velocidades. O rendimento de cintilação obtido está próximo do mencionado na literatura, sendo 2 a 3 vezes superior ao do BGO.

## keywords

Bismuth germanate; Lazer Floating Zone ; Lutetium orthosilicate; Mullite; Scintillator.

## abstract

This work aims is the growth of scintillator crystals for gamma radiation. The materials used were neodymium-doped mullite, bismuth germanate and lutetium orthosilicate. They were grown by the laser floating zone technique. The fibres characterization was carried out by X-ray diffraction, Raman and photoluminescence spectroscopy and scanning electron microscopy. The measures were taken engaging the scintillation fibres to a photomultiplier tube, in a darkroom, using a source of gamma radiation.

The mullite fibres doped with neodymium proved to be polycrystalline with a strongly anisotropic character. Crystals with a chemical composition  $\text{Al}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{4.8}$  and orthorhombic structure grown along fibre axis in [001] preferential grain orientation. The thickness of the crystals decreases with growth rate and neodymium was only found in grain boundaries, which constitute an amorphous second phase. The main reason to the no scintillating gamma radiation of the mullite fibres could be the segregation of neodymium to the grain boundaries, together with the low density that induces a low stopping power.

In this work fibres of bismuth germanate (BGO) were grown at different pulling rates. This fibres exhibit a monophasic nature, being  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  the crystalline phase. When excited with ultraviolet radiation (290 nm) the fibres emit light in a broadband in the blue/green region. The scintillation yield was measure varying the fibre position (vertical or horizontal), the growth rate, the number and height of the fibres. The effect of *teflon* coating was also studied. The experimental results had shown a higher scintillation yield in fibres grown at lower pulling rate, coated with *teflon* and placed horizontally. The variation of the scintillation yield according to the height and the number of fibres proved to be linear.

In scope of this work lutetium orthosilicate fibres were grown also at different speeds. The scintillation yield obtained is close to the mentioned in the literature, being 2-3 times higher than BGO.



# ÍNDICE

<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 - SISTEMAS DE IMAGIOLOGIA NUCLEAR</b>	<b>3</b>
1.1. TOMOGRAFIA COMPUTORIZADA POR EMISSÃO DE FOTÃO ÚNICO (SPECT)	3
1.2. TOMOGRAFIA POR EMISSÃO DE UM POSITRÃO (PET)	4
<b>CAPÍTULO 2 - RADIAÇÃO GAMA E DETECÇÃO</b>	<b>5</b>
2.1. RADIAÇÃO GAMA	5
2.2. DETECÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA	5
2.2.1. DETECTOR DE CINTILAÇÃO	6
2.2.2. MATERIAIS USADOS COMO CINTILADORES	8
<b>CAPÍTULO 3 - TÉCNICA DE SÍNTESE</b>	<b>10</b>
3.1. FUSÃO DE ZONA COM LASER	10
3.1.1. PRECURSORES	12
3.1.2. VELOCIDADE DE CRESCIMENTO	13
3.1.3. ATMOSFERA DE CRESCIMENTO E PRESSÃO DO GÁS	13
3.1.4. GRADIENTE DE TEMPERATURA E TEMPERATURA DA ZONA FUNDIDA	14
3.1.5. VELOCIDADE DE ROTAÇÃO	14
<b>CAPÍTULO 4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>15</b>
4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	15
4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO	16
4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	17
4.4. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	18
4.5. CINTILAÇÃO	19
<b>CAPÍTULO 5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>20</b>
5.1. PRODUÇÃO DOS PRECURSORES	20
5.2. CRESCIMENTO	20

---

**CAPÍTULO 6 - MULITE**

---

**22**

<b>6.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>22</b>
<b>6.2. CRESCIMENTO DE FIBRAS DE MULITE DOPADA COM NEODÍMIO</b>	<b>23</b>
<b>6.3. CINTILAÇÃO</b>	<b>24</b>
<b>6.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO</b>	<b>25</b>
<b>6.5. DIFRACÇÃO DE RAIOS X</b>	<b>27</b>
<b>6.6. ESPECTROSCOPIA DE RAMAN</b>	<b>27</b>
<b>6.7. ABSORÇÃO ÓPTICA</b>	<b>28</b>
<b>6.8. DISCUSSÃO</b>	<b>29</b>

---

**CAPÍTULO 7 - GERMANATO DE BISMUTO**

---

**30**

<b>7.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>30</b>
<b>7.2. CRESCIMENTO DE FIBRAS DE BGO</b>	<b>32</b>
<b>7.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN</b>	<b>32</b>
<b>7.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO</b>	<b>33</b>
<b>7.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA</b>	<b>35</b>
<b>7.6. DIFRACÇÃO DE RAIOS X</b>	<b>36</b>
<b>7.7. CINTILAÇÃO</b>	<b>36</b>
<b>7.8. DISCUSSÃO</b>	<b>40</b>

---

**CAPÍTULO 8 - ORTOSSILICATO DE LUTÉCIO**

---

**43**

<b>8.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>43</b>
<b>8.2. CRESCIMENTO DE FIBRAS DE LSO</b>	<b>43</b>
<b>8.3. CINTILAÇÃO</b>	<b>44</b>
<b>8.4. DISCUSSÃO</b>	<b>44</b>

---

**CAPÍTULO 9 - CONCLUSÃO**

---

**45**

## INTRODUÇÃO

---

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen descobriu os raios X em 1895, tendo sido tirada a primeira fotografia, utilizando esta radiação, um ano depois por dois médicos. Desde então, as técnicas de obtenção de imagem têm tido um papel importantíssimo no diagnóstico de doenças. Tem-se observado uma rápida evolução no campo da imagiologia médica, especialmente nas técnicas que usam radiação X e gama. Vários materiais orgânicos e inorgânicos têm sido estudados com o objectivo de serem aplicados como sensores de radiação ionizante em diversas áreas, como medicina, em diagnóstico e terapia, agricultura, meio ambiente, indústria, astrofísica, física nuclear e de partículas, explorações de petróleo e espectrometria de campo [1]. A maioria dos cintiladores inorgânicos usados actualmente é baseada em matrizes de cristais isoladores nos quais os iões luminescentes são inseridos. Os centros de luminescência podem ser intrínsecos ou extrínsecos por adição de dopantes [2].

Os cintiladores inorgânicos são utilizados na maioria das modalidades de diagnóstico imagiológico médico usando raios X ou gama. Os vários métodos de diagnóstico diferem consideravelmente e, como tal, os requisitos dos detectores de radiação (eficiência luminosa, tempo de decaimento, densidade, comprimento de onda da radiação, custo, etc) também diferem. Estes requerimentos nem sempre são completamente preenchidos pelas especificações do cintilador, razão pela qual é necessário uma investigação contínua e desenvolvimento de novos cintiladores. As outras razões são a necessidade de novos sistemas de diagnóstico digital com excelente qualidade de imagem e baixo tempo de aquisição e sistemas de excelente qualidade de imagem em tempo real para radiologia intervencional com uma baixa dose de radiação [3].

A função do cintilador nos sistemas de imagiologia é absorver os fótons incidentes de elevada energia e converter esta para energias inferiores, normalmente luz visível. Com o aumento dos requisitos dos equipamentos para imagiologia médica, a procura de novos cintiladores como material de detecção nos sistemas de imagiologia é enorme. Cerca de 175 toneladas de cintiladores são requeridas anualmente [4]. Em geral, um cintilador médico ideal deve possuir como propriedades uma elevada eficiência luminosa, baixo tempo de decaimento, elevada densidade, baixo comprimento de onda da radiação, uma combinação espectral com os fotodetectores e baixo custo. A eficiência luminosa deve ser muito elevada para reduzir a dose de radiação aplicada ao paciente enquanto, o baixo tempo de decaimento vai melhorar a resolução temporal da detecção de fótons de elevada energia e a elevada densidade aumenta o poder de paragem, podendo diminuir o volume do cintilador e a facilidade de detecção assim como o custo. A combinação espectral da luz emitida pelo cintilador com o fotodetector garante uma maior eficiência de detecção. Contudo, o cintilador ideal não existe, para cada modalidade deve ser escolhido o cintilador com a combinação de propriedades mais adequada [2].

A utilização de cristais cintiladores acoplados a foto-sensores tem sido o método eleito para a detecção da radiação em aplicações como física das altas energias e a espectroscopia gama. Nas últimas décadas existiu uma efectiva transferência de tecnologia, associada ao conhecimento adjunto nos grandes centros de investigação, na área da física médica e da imagiologia. Esta transferência permitiu um desenvolvimento significativo em sistemas de imagiologia nuclear, em particular no SPECT (*Single Photon Emission Computed Tomography*) e no PET (*Positron Emission Tomography*), onde a resolução em posição é um factor determinante para a qualidade da imagem. Inicialmente foram utilizados monocristais, mas recentemente estão a ser utilizados e

estudados cristais cintiladores colunares ligados por uma *epoxy* de modo a formar matrizes de cristais cintiladores. Uma *epoxy* consiste num polímero com origem numa reacção entre uma resina e um endurecedor, apresentando como características uma excelente adesão, resistência química e térmica, muito boas propriedades mecânicas e isoladoras. A utilização destas matrizes permite o confinamento da luz produzida no cristal devido à interacção da radiação, melhorando a resolução em posição dos sistemas. Esta, além de permitir o confinamento da radiação também melhora o contacto entre os cristais cintiladores e o tubo fotomultiplicador, melhorando a transmissão de luz. No entanto, o custo associado à produção destes cintiladores em matriz é elevado.

Neste trabalho pretende-se utilizar uma técnica diferente para a produção dos cintiladores de forma a promover o crescimento multicolumnar dos cristais diminuindo assim a complexidade da produção de matrizes, bem como o aumento da eficiência de detecção, uma vez que dispensa o uso da *epoxy*. Para o crescimento dos cristais será usada a técnica de fusão de zona com laser, à qual está associada um elevado gradiente térmico que permite o crescimento orientado dos cristais.

Os materiais utilizados foram a mulite ( $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) dopada com diferentes quantidades de neodímio, o germanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) e o ortossilicato de lutécio ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ) dopado com cério. As fibras produzidas foram caracterizadas por difracção de raios X, microscopia electrónica de varrimento, espectroscopia Raman e de fotoluminescência. Por fim, acoplaram-se as fibras a um fotomultiplicador de forma a estudar o seu rendimento de cintilação, bem como o tempo de decaimento da mesma.

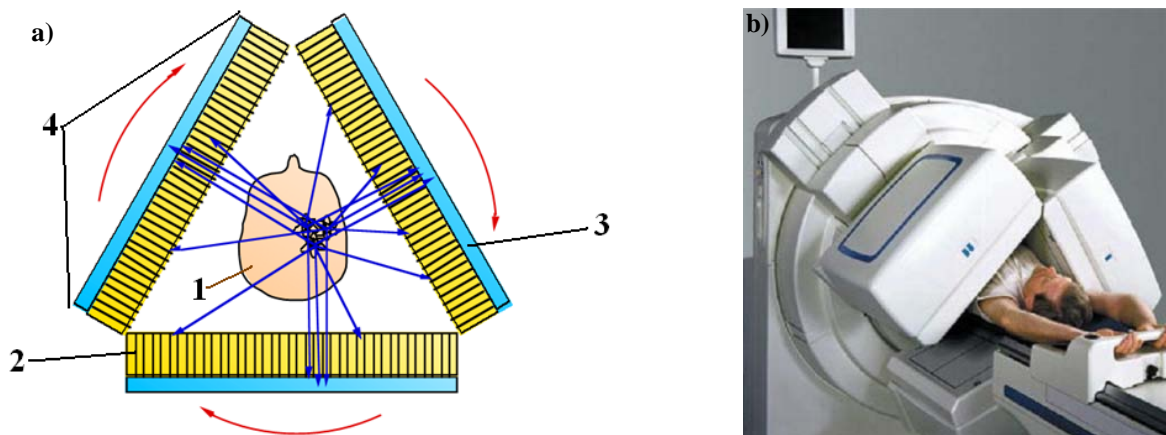
No Capítulo 1 abordam-se os sistemas de imagiologia nuclear, tomografia computadorizada por emissão de fóton único e tomografia por emissão de um positrão. O Capítulo 2 é relativo à radiação gama e sua detecção. A técnica de síntese é descrita no Capítulo 3, enquanto as técnicas de caracterização são explicadas no Capítulo 4. O Capítulo 5 descreve a parte experimental, sendo que nos Capítulos 6, 7 e 8 são apresentados os materiais utilizados, os resultados e a respectiva discussão, a mulite, o germanato de bismuto e o ortossilicato de lutécio, respectivamente. Por fim é apresentada uma conclusão relativa ao trabalho efectuado, no Capítulos 9.

## CAPÍTULO 1 - SISTEMAS DE IMAGIOLOGIA NUCLEAR

### 1.1. Tomografia Computarizada por Emissão de Fóton Único (SPECT)

O SPECT consiste numa técnica de diagnóstico nuclear imagiológico que requer a administração de um composto biológico activo (fármaco radioactivo) no paciente, tanto por injeção como por inalação. Este radiofármaco é uma droga com um nuclídeo radioactivo com tempo de vida relativamente baixo. Estes nuclídeos decaem com a emissão de raios gama. Quando administrada ao paciente, a droga e o seu radionuclídeo distribuem-se pelo corpo, sendo localizada em maior concentração junto de lesões, tumores ou infecções [5]. Os radioisótopos usados em SPECT são emissores de raios gama com emissões monocromáticas entre 60 keV e 511 keV, sendo a emissão do  $^{99}\text{Tc}$  a mais comum, com energia de 140 keV [6]. Os raios gama são emitidos igualmente em todas as direcções, sendo o paciente, normalmente, deitado à frente de um colimador que está em contacto com o detector. O colimador permite apenas o registo dos raios gama emitidos na direcção do detector fornecendo uma imagem através das diferentes intensidades da radiação emitida de dentro do corpo do paciente. O detector pode ser movido de forma a produzir uma imagem frontal, da retaguarda ou lateral de um paciente. Apenas os radionuclídeos com tempo de vida baixo são usados, pelo que a radioactividade administrada ao paciente irá decair em pouco tempo não o prejudicando [5].

Uma câmara SPECT típica é apresentada esquematicamente na Figura 1.1. Os raios gama emitidos são detectados por detectores sensíveis à posição bidimensional. A direcção dos raios gama é determinada pelo colimador colocado entre o conjunto de detectores e o paciente – os fótons que não vão na direcção desejada são absorvidos pelo colimador. A combinação do detector com o colimador forma a cabeça da câmara gama. Embora múltiplas cabeças aumentem a eficiência de detecção de uma câmara SPECT e o custo, existe pouco ganho de eficiência acima das três cabeças. Como tal, a maioria das câmaras SPECT tem entre uma e três cabeças. Cada cabeça mede uma projecção planar da actividade no paciente. Rodando simultaneamente as cabeças é obtido, o conjunto de projecções necessárias para realizar uma tomografia computacional [6]. Um sistema de SPECT típico tem duas câmaras gama.



**Figura 1.1:** a) Esquema de uma câmara SPECT [6]; 1- Paciente, 2- Colimador, 3- Detector, 4- Cabeça da câmara. b) Sistema híbrido SPECT/PET, com três câmaras gama.

Os requisitos a que um cintilador deve obedecer para ser usado numa câmara SPECT são, por ordem decrescente de importância [6]: elevada eficiência luminosa, elevada densidade, baixo custo, um comprimento de onda de emissão de acordo com a gama de leitura do tubo fotomultiplicador e baixo tempo de decaimento.

### 1.2. Tomografia por Emissão de um Positrão (PET)

O PET consiste numa forma de imagiologia tomográfica mais sofisticada com uma fonte radioactiva que pode fornecer imagens dos órgãos do corpo a três dimensões e mostrar a dinâmica do metabolismo do composto radioisótopo nos órgãos [5]. O PET é similar ao SPECT na medida em que uma droga radioactiva é usada para produzir a imagem, mas o PET usa radioisótopos emissores de positrões [6]. Um radionuclídeo emitindo um positrão na forma química de um radiofármaco é primeiro administrado no corpo do paciente através de uma injeção intravenosa. O paciente é colocado dentro de uma câmara contendo vários detectores de radiação que rodeiam o corpo abrangendo 360° num círculo completo. Os múltiplos detectores de radiação são posicionados à volta da zona do corpo do paciente onde se encontra o órgão pretendido ou o radionuclídeo [5]. Os positrões emitidos rapidamente termalizam no tecido do paciente, atraem electrões e são aniquilados apenas a alguns milímetros do seu núcleo atómico originário resultando na emissão de dois raios gama de 511 keV, em direcções opostas para cada positrão aniquilado. Dois dos muitos detectores que rodeiam o corpo são activados quando dois fótons gama, originários de uma aniquilação positrão-electrão, atingem simultaneamente os detectores separados de 180°. A detecção coincidente dos fótons aniquilados determina os segmentos de linha nos quais os radionuclídeos se encontram. Muitos milhares de segmentos de linha são analisados por um computador para reconstruir a distribuição dos radionuclídeos decaídos produzindo uma imagem tomográfica numa fatia da secção transversal do órgão onde o radiofármaco está concentrado. A análise do segmento de linha originária das radiações aniquiladas leva a um mapeamento tomográfico da densidade ou à imagem dos vários órgãos e anomalias (tumores) na região da fatia do corpo do paciente [5].

Uma câmara PET típica é apresentada esquematicamente na Figura 1.2 [7]. O método de usar a coincidência temporal entre dois detectores para restringir eventos a uma linha é conhecido como colimador electrónico e é muito mais eficiente do que o colimador mecânico usado no SPECT [6].

Os requisitos a que um cintilador deve obedecer para ser usado numa câmara PET são, por ordem decrescente de importância [6]: elevado poder de absorção, baixo tempo de decaimento, baixo custo, elevada eficiência luminosa e comprimento de onda de emissão na gama de leitura do tubo fotomultiplicador.

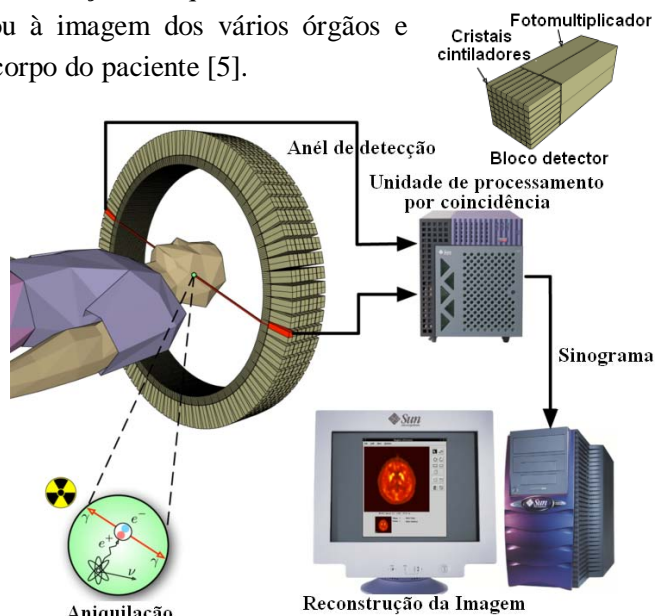


Figura 1.2: Esquema de uma câmara PET [7].

## CAPÍTULO 2 - RADIAÇÃO GAMA E DETECÇÃO

---

### 2.1. Radiação Gama

Os raios gama são radiação electromagnética com energia, normalmente, compreendida entre os 100 keV e os 10 MeV. São produzidos por interacções de partículas sub-atómicas como aniquilação electrão-positrão, decaimento do píão neutro, decaimento radioactivo, fusão, fissão ou dispersão de Compton em processos astrofísicos.

No decaimento radioactivo um núcleo num estado instável pode cair para um estado mais estável através da emissão da energia como radiação gama. A radiação tem natureza dual, de onda e partícula com massa nula em repouso. Foi Albert Einstein quem demonstrou a natureza dual da radiação electromagnética quando explicou o efeito fotoeléctrico. Outra origem da radiação gama é através do fenómeno de aniquilação no qual um positrão que vem para a posição de repouso encontra um electrão, a antipartícula, e as duas partículas são aniquiladas. A sua aniquilação resulta na conversão da sua massa em energia como radiação gama. A quantidade de energia produzida por este processo é equivalente à massa dos dois electrões aniquilados, de acordo com a equação de Einstein que relaciona a massa,  $m$ , e a energia,  $E$ ,

$$E = mc^2 \quad (1)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz [5].

O processo de decaimento de radionuclídeos deixa, frequentemente, o nuclídeo resultante num estado energético excitado, o qual tanto pode decair directamente para o estado fundamental como decair gradualmente para estados energéticos de menor energia, através da dissipação de energia como radiação gama [5].

Um nuclídeo num estado excitado é denominado de isómero nuclear e a transição (decaimento) de um estado de energia superior para um inferior é denominado de transição isomérica. Os raios gama são emitidos em energias discretas correspondendo às transições de estado energético que podem ser efectuadas pelo nuclídeo quando este se encontra num estado excitado. A energia de um raio gama,  $E_\gamma$ , pode ser descrita como a diferença dos estados energéticos dos isómeros nucleares,

$$E_\gamma = h\nu = E_1 - E_2 \quad (2)$$

onde  $h\nu$  é a energia da radiação electromagnética e  $E_1$  e  $E_2$  os níveis energéticos dos isómeros nucleares [5].

A transição isomérica é um processo de decaimento no qual a emissão gama é o único processo de eliminar energia de um núcleo no estado excitado. Este modo de decaimento é denominado de transição isomérica porque nem o número de massa,  $A$ , nem o número atómico,  $Z$ , de um nuclídeo ( $^A_ZX$ ) variam no processo de decaimento e os nuclídeos são considerados como estando em estados energéticos isoméricos.

A radiação gama não é produzida em todos os processos de decaimento de radionuclídeos. Em vez disso, alguns radionuclídeos decaem emitindo apenas radiação para levar o nuclídeo produzido a um estado fundamental não excitado [5].

### 2.2. Detecção da radiação gama

A detecção da radiação gama é uma das mais importantes ferramentas de investigação em física nuclear e fornece informação sobre várias propriedades de estados no núcleo [8]. Baseia-se

na interacção entre a radiação e o material do detector. O fóton sofre dispersão nos electrões do material (dispersão de Compton) e em cada processo de dispersão perde uma parte da sua energia. Se o material for suficientemente largo e a dispersão ocorrer devidamente, toda a energia dos raios gama iniciais é absorvida no material. Por conseguinte, a energia do fóton é determinada medindo a energia absorvida pelo material. A forma como esta energia é determinada depende do tipo de detector e do seu funcionamento [8]. A radiação gama pode, também, passar através do detector sem interagir. A probabilidade dos vários processos depende da energia do fóton, do material usado no detector e do tamanho do detector [8].

Os diferentes tipos de detectores usados para registar os raios gama e a sua energia são o detector de gás, o detector de cintilação e o detector de estado sólido [9]. Neste capítulo será abordado apenas o detector de cintilação pois é aquele que se enquadra no âmbito deste trabalho.

### 2.2.1. Detector de cintilação

O princípio de funcionamento deste tipo de detector é baseado no uso de um material cintilador. Quando um fóton gama interage com o cintilador induz, através da energia depositada, a produção de fótons na região do visível. Ao atingirem o fotocátodo, estes fótons, provocam a libertação de electrões. Um tubo fotomultiplicador aumenta a quantidade destes electrões com a ajuda de uma série de dínodos e alta tensão (existe uma diferença de potencial entre os dois dínodos vizinhos que acelera os electrões libertados pelo dínodo anterior), Figura 2.1. Um tubo fotomultiplicador tem uma tensão mínima abaixo da qual o tubo não fornece nenhum sinal de saída. Tipicamente a tensão total de aceleração é de cerca de 1000 V [8].

O sinal energético do fotomultiplicador é usualmente fraco, sendo necessária a sua amplificação antes de o analisar. A amplificação ocorre em dois estágios:

- i. O sinal do fotomultiplicador é amplificado num pré-amplificador (PA) perto do detector;
- ii. O sinal do pré-amplificador é encaminhado para um amplificador linear (LA, *Linear Amplifier*) onde o sinal é formatado e amplificado de modo a ser apropriado para conversor analógico-digital (ADC, *Analogue-Digital Converter*).

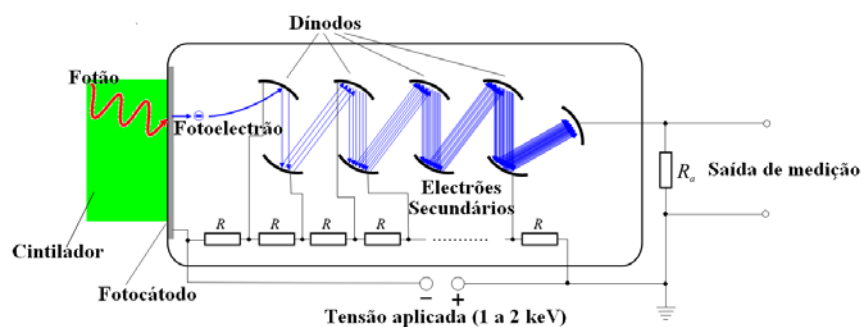
É conveniente ver o pulso do LA com um osciloscópio a fim de definir a amplificação e o tempo de subida (ou largura do sinal) do sinal de saída. Para análises de energia o sinal do LA é levado para um analisador multi-canaís (MCA, *Multi-Channel Analyzer*), consistindo num ADC e um monitor [8].

O volume sensível de um detector de cintilação consiste num material luminescente (um sólido, líquido ou gás) que é visto por um dispositivo que detecta a emissão de luz induzida pelos raios gama, normalmente um tubo fotomultiplicador (PMT, *Photomultiplier Tube*). O material cintilador pode ser orgânico ou inorgânico, sendo o último o mais comum e apresentando o melhor rendimento de luz e linearidade. No entanto, são conhecidos como lentos no tempo de resposta, sendo os cintiladores orgânicos mais rápidos, mas produzem menos luz [10]. Camadas finas da maior parte dos cintiladores inorgânicos absorvem radiação gama com energia na região de 1 a 100 keV. O principal requisito dos cintiladores para estas energias é uma elevada produção de luz (eficiência luminosa) [10].

A natureza electromagnética dos fótons de raios gama permite-lhes interagir fortemente com os electrões nos átomos de toda a matéria. Para um raio gama ser detectado este tem de interagir com o material cintilador e essa interacção deve ser gravada. Os átomos ionizados



(excitados) neste vão relaxar para um estado energético menor emitindo fótons de luz. O principal modo de detecção gama é através do efeito fotoelétrico, onde toda a energia do fóton gama é transferida para um electrão do meio (produzindo no espectro o pico de absorção total). É este processo que conduz à ionização, onde o raio gama dá uma parte ou a totalidade da sua energia a um electrão. Num cristal cintilador inorgânico puro, o regresso do átomo a estados energéticos menores com a emissão de um fóton é um processo ineficiente. Além disso, os fótons emitidos são usualmente muito energéticos para pertencerem à gama de comprimentos de onda aos quais o PMT é sensível. Pequenas quantidades de dopantes (denominados de activadores) são adicionadas a todos os cintiladores para aumentar a emissão de fótons no visível. As desexcitações do cristal canalizadas através destes dopantes dão origem a fótons que podem activar o PMT. Uma importante consequência da luminescência através dos dopantes activadores é que o cristal cintilador seja transparente à luz de cintilação. Na Tabela 2.1 são apresentados alguns tipos de cintiladores inorgânicos e dados alguns exemplos de materiais representativos. A luz de cintilação é emitida isotropicamente, como tal o cintilador é tipicamente rodeado com um material reflector para minimizar a perda de luz e então é opticamente acoplado ao fotocátodo de um PMT, Figura 2.1. Os fótons cintilados que incidem no fotocátodo libertam electrões através do efeito fotoelétrico e estes fotoelectrões são depois acelerados por um forte campo eléctrico no PMT. Ao serem acelerados, colidem com eléctrodos no tubo (conhecidos como dínodos) libertando electrões adicionais. Este aumento do fluxo de electrões é depois acelerado para colidir com eléctrodos sucessivos, causando uma elevada multiplicação (por um factor tipicamente de  $10^6$ ) do fluxo de electrões desde o seu valor inicial na superfície do fotocátodo. Finalmente, a carga amplificada atinge o eléctrodo de saída (o ânodo) do tubo. A grandeza desta carga é proporcional à quantidade inicial de carga libertada no fotocátodo do PMT, sendo a constante de proporcionalidade o ganho do PMT. Além disso, o número inicial de fotoelectrões libertados no fotocátodo é proporcional à quantidade de luz incidente no fototubo, que por sua vez, é proporcional à quantidade de energia depositada no cintilador pelos raios gama. Sendo produzido um sinal de saída proporcional à energia depositada pelos raios gama no meio cintilador. De qualquer forma, o espectro de energias depositadas (até para um fluxo de fótons monoenergético) é um pouco variado, devido à ocorrência do efeito fotoelétrico, efeito de Compton e vários fenómenos de dispersão no meio cintilador e flutuações estatísticas associadas a todo o processo. Nos ensaios não destrutivos (NDA, *Nondestructive Assay*) é usualmente necessário medir não só a quantidade de radiação emanada pela amostra mas também o seu espectro de energia. Contudo, os detectores mais usados em aplicações de NDA são aqueles cujo sinal de saída é proporcional à energia depositada pelos raios gama no volume sensível do detector [9].



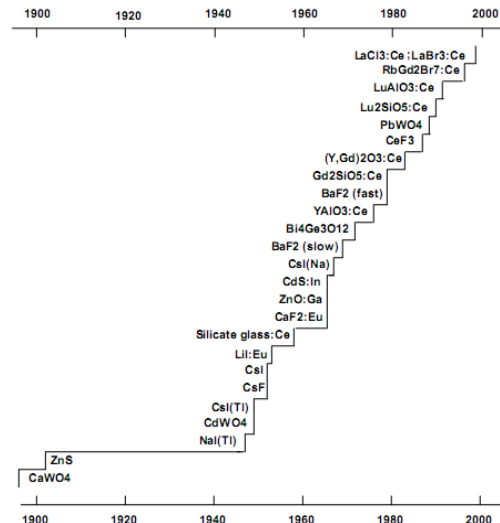
**Figura 2.1:** Arranjo típico dos componentes num detector de cintilação.

**Tabela 2.1:** Tipos de cintiladores inorgânicos e exemplos de materiais representativos [11].

<b>Intrínseco</b>		
	Excitónico:	CsI, BaF <sub>2</sub>
	Auto-activação:	Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , CeF <sub>3</sub> , CdWO <sub>4</sub> , LuTaO <sub>4</sub>
	Semicondutores:	CuI, HgI <sub>2</sub> , PbI <sub>2</sub>
<b>Extrínseco</b>		
	Activado:	NaI:TI <sup>+</sup> , CsI:Na <sup>+</sup> , CsI:TI <sup>+</sup> , CaF <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup>
	Activado com cério:	Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup> , LaCl <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> , LaAlO <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> , vidro:Ce <sup>3+</sup>
	Semicondutores:	CdS:Te <sup>2+</sup> , ZnO:Ga, CdS:In
<b>Luminescência por transições entre o núcleo e a banda de valência</b>		
		BaF <sub>2</sub> , CsF, RbF, KMgF <sub>3</sub> , BaLu <sub>2</sub> F <sub>8</sub>

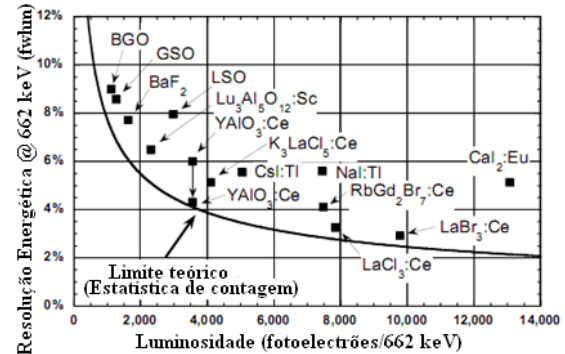
### 2.2.2. Materiais usados como cintiladores

O uso da cintilação para detectar radiação tem mais de um século. A história da descoberta de materiais cintiladores inorgânicos é apresentada na Figura 2.2. A descoberta de cintiladores pode ser dividida em três fases [12]. A primeira fase inclui os primeiros cintiladores: CaWO<sub>4</sub> usado após a descoberta dos raios X, sais de uranila, usados para descobrir a radioatividade e ZnS usado para detectar e quantificar a radioatividade e para estudar a dispersão de partículas alfa. O iodeto de sódio dopado com tálio, NaI (TI), introduzido por Hofstadter em 1948, foi o cintilador mais popular usado em detectores durante dezenas de anos devido à sua elevada eficiência luminosa [4]. Contudo, apresenta uma baixa densidade (3,76 g/cm<sup>3</sup>) e proporciona imagens de baixa qualidade. Nos anos seguintes foram investigadas as propriedades de cintilação dos mais puros e activados cristais de haletos alcalinos. O lítio contendo compostos usados para detectar neutrões e o primeiro cintilador de vidro (activado com cério) também foram desenvolvidos nos anos cinquenta. A precessão de novos

**Figura 2.2:** História da descoberta da maioria dos materiais cintiladores inorgânicos [12].

materiais cintiladores continuou descobrindo-se o BaF<sub>2</sub>. Numa terceira fase assistiu-se a um verdadeiro renascimento na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais devido à necessidade de cintiladores para calorimetria de precisão em física de altas energias e de cintiladores com elevada saída de luz para imagiologia médica, exploração geofísica e muitas outras aplicações científicas e industriais. Em 1973 foi proposto o germanato de bismuto, Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, como cintilador [13]. Este é um cintilador com maior densidade (7,13 g/cm<sup>3</sup>), mas apresenta uma baixa eficiência luminosa (20 % da do NaI(Tl)) e um elevado tempo de decaimento (300 ns) que não é benéfico para melhorar a resolução temporal. Os novos cintiladores usados em câmaras PET e gama devem ter um elevado número atômico, elevada eficiência luminosa e baixo tempo de decaimento,

comparado com o BGO. Também em 1973, foi introduzido o  $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$  (YAP:Ce) como cintilador que apresenta uma rápida luminescência mas uma baixa densidade [4]. De forma a melhorar o seu poder de paragem, o lutécio que é um elemento pesado no grupo dos lantanídeos, foi usado para substituir o ítrio,  $\text{LuAP:Ce}$ . À temperatura ambiente, o  $\text{LuAP:Ce}$  tem um máximo de emissão aos 355 nm. Os tempos de decaimento são de 11 e 28 ns respectivamente. A eficiência luminosa é 20 % maior que a do BGO. A densidade do  $\text{LuAP:Ce}$  é  $8,34 \text{ g/cm}^3$  que é mais pesado do que o YAP:Ce. Actualmente, estão a ser estudados materiais de elevada densidade dopados com  $\text{Ce}^{3+}$  cujas emissões têm um decaimento rápido, de dezenas de nanossegundos. Exemplos disso são o  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  (LSO:Ce), o  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  (GSO:Ce) e o  $\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$  (LuAP:Ce). Algumas propriedades dos cintiladores são apresentadas na Tabela 2.2. Os diferentes métodos e condições de preparação podem resultar em cintiladores com propriedades distintas. Na Figura 2.3 é apresentada a resolução em energia de vários cintiladores para raios gama de 662 keV como função da luminosidade.



**Figura 2.3:** Resolução em energia de vários cintiladores para raios gama de 662 keV como função da saída de luz. A curva sólida indica o limite mínimo teórico colocado por contagem estatística [2].

**Tabela 2.2:** Cristais cintiladores mais atractivos e algumas das suas propriedades [4], [14] e [15].

Cintilador	Eficiência luminosa (fótons/MeV)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Decaimento (ns)	Comprimento de onda (nm)	Método de crescimento do cristal
NaI(Tl)	38000	3,7	230	415	Bridgman-Stockbarger
CsI(Tl)	60000	4,5	1000	560	Kyropoulos
BGO	9000	7,13	300	480	Czochralski ou Bridgman
LSO:Ce	25000	7,35	11/36	420	Czochralski ou Fusão de zona com laser
GSO:Ce	8000	6,7	56/600	440	Czochralski
YSO:Ce	10000	4,54	37/82	420	
YAP:Ce	18000	5,37	28	360	Czochralski ou Bagdasarov
LuAP:Ce	9600	8,34	11/28	355	Czochralski
CdWO <sub>4</sub>	10000	7,9	20000	470/540	Czochralski
PWO	10	8,28	10	420	Czochralski ou Bridgman modificado

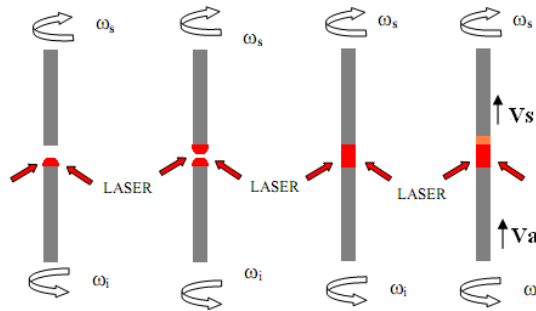
## CAPÍTULO 3 - TÉCNICA DE SÍNTESE

### 3.1. Fusão de zona com laser

A fusão de zona com laser (LFZ, *Laser Floating Zone*) é uma das ferramentas usadas na produção de materiais e tem sido usada principalmente para obter fibras monocristalinas para aplicações ópticas [16]. Esta é uma técnica excelente para o crescimento de materiais texturados devido aos elevados gradientes de temperatura axial e taxas de arrefecimento [17]. Na técnica de LFZ utilizam-se duas hastes de um material, uma denominada de semente e outra de alimentação. A haste semente é imersa no topo da haste alimentação a qual é fundida por acção de um feixe laser. Uma fibra é crescida puxando a haste semente a uma taxa controlada, Figura 3.1. A zona fundida é mantida sempre no mesmo local pelo sólido abaixo e acima desta e pela tensão superficial do fundido. Controlando a potência do laser e as taxas de movimento das hastes de alimentação e semente é possível manter constante o volume da zona fundida. O diâmetro da fibra é determinado pela razão entre as taxas de deslocamento da semente e da alimentação [18]:

$$R = R_s \sqrt{\frac{v_s}{v_a}} \quad (3)$$

onde,  $R$  representa o raio da fibra,  $R_s$  o raio da alimentação,  $v_s$  e  $v_a$  dizem respeito às velocidades de deslocamento da semente e da haste de alimentação, respectivamente.



**Figura 3.1:** Etapas da técnica LFZ.

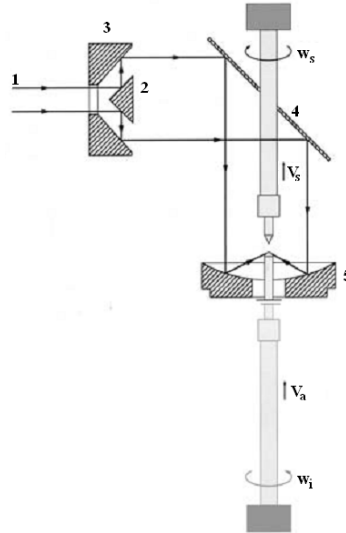
A técnica LFZ não requer a utilização de cadinhos ou componentes de fornos que poderiam levar à contaminação do material a crescer. O crescimento de fibras monocristalinas com micrómetros de diâmetro é permitido por um feixe laser bem focado, cujo percurso é apresentado na Figura 3.2. Neste processo o fundido ajusta-se automaticamente à composição exacta requerida para produzir as apropriadas condições de crescimento em estado estacionário. As vantagens deste método são as elevadas taxas de crescimento e os gradientes de temperatura axial que permitem a solidificação incongruente, o desenvolvimento de estruturas eutéticas, a criação de domínios ferroelétricos e o crescimento de cristais altamente puros. Esta técnica é frequentemente usada para texturizar cerâmicos supercondutores de elevada temperatura crítica, uma vez que o gradiente térmico axial presente na interface de solidificação induz a orientação apropriada dos grãos na fibra [17].

Com a técnica de LFZ é possível controlar o desenvolvimento de materiais com composições específicas de fases e microestruturas, devido às diferentes solubilidades nas fases líquida e sólida e às particulares condições de solidificação do processo LFZ [17]. Os principais

parâmetros de crescimento que influenciam o transporte do soluto na interface de solidificação, e consequentemente as características do material são o gradiente de temperatura na interface sólido/líquido, a taxa de crescimento da fibra e a extensão de convecção. O perfil de distribuição do soluto à frente da interface sólido/líquido é uma função do fluxo rejeitado que se acumula na interface durante o crescimento estacionário. O grau de segregação observado durante o processo de crescimento depende fortemente da taxa de crescimento,  $v_s$ . A equação de Burton-Prim-Slichter (BPS) estabelece a relação entre o coeficiente de distribuição efectivo e a taxa de crescimento [17]:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{(-v_s \delta / D)}} \quad (4)$$

onde  $k_0$  é coeficiente de distribuição de equilíbrio,  $k_0 = \frac{C_s}{C_L}$ , isto é, a razão entre a concentração de soluto no sólido,  $C_s$ , e na zona fundida,  $C_L$ , retirado do diagrama de fases, que corresponde a uma cristalização em condições lentas e na ausência de convecção.  $D$  é o coeficiente de difusão do elemento na fase líquida e  $\delta$  é a espessura da camada de difusão que se forma à frente da interface de solidificação.



**Figura 3.2:** Trajectória do feixe laser no interior da câmara de crescimento [19]. 1 – Feixe laser; 2 – cone reflector; 3 – superfície reflectora; 4 – espelho plano; 5 – espelho parabólico.

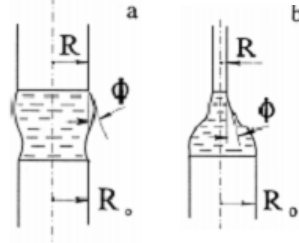
O balanço da transferência de calor é efectuado entre as interfaces de fusão e solidificação, de tal modo que [18]:

$$\rho_s \Delta H_f v + k_L G_L = k_S G_S \quad (5)$$

onde  $\rho_s$  é a densidade do sólido,  $\Delta H_f$  o calor de fusão latente,  $k_L$  e  $k_S$  as condutividades térmicas das fases líquida e sólida, respectivamente,  $G_L$  e  $G_S$  os gradientes de temperatura nas fases líquida e sólida na fronteira de cristalização. Os elevados gradientes de temperatura axial  $G_S$ , que aumentam com a redução do diâmetro da fibra, são responsáveis pelas elevadas taxas de crescimento da fibra permitidas no processo de LFZ [18].

Como se pode observar através da Figura 3.3, para crescer uma fibra com diâmetro constante é necessário que o ângulo crítico,  $\phi$ , seja mantido constante durante todo o processo de crescimento. Este ângulo é definido em condições de equilíbrio termodinâmico, na interface de solidificação entre a fibra e o líquido. Assim sendo, o ângulo crítico não depende da taxa de

crescimento, nem do diâmetro da fibra, nem do comprimento da zona fundida, mas sim da gravidade. Flutuações no ângulo crítico levam a oscilações no menisco e a instabilidades que podem conduzir a variações no diâmetro da fibra [18].



**Figura 3.3:** Exemplos de condições de crescimento de capilaridade estável de cristais, a) – fusão de zona ( $R = R_0$ ), b) – crescimento pedestal ( $R < R_0$ ) [18].

Kim et al. (1979) estudaram o comprimento máximo da zona estável no crescimento por fusão de zona, considerando que o raio do cristal é igual ao raio da fibra de alimentação ( $R=R_0$ ). Estes autores mostraram o comprimento máximo da zona estável,  $l_{max}$ , é dado por [18]:

$$l_{max} = \pi d \quad (6)$$

onde  $d$  é o diâmetro da fibra.

Tang et al. descobriram, empiricamente, que para a técnica de crescimento pedestal, onde  $R < R_0$ , o comprimento máximo da zona estável,  $l_{max}$ , é dado por [18]:

$$l_{max} = \frac{3}{2}(R + R_0) \quad (7)$$

A técnica de LFZ produz gradientes térmicos na interface fibra/fundido, num intervalo de  $10^3$  a  $10^4$  °C/cm. Esta característica permite crescer materiais a taxas elevadas com alinhamento preferencial dos cristais ao longo do eixo da fibra [19]. Contudo, este mesmo gradiente térmico elevado também tem algumas desvantagens, pois pode produzir grandes tensões térmicas, as quais restringem o diâmetro máximo do cristal que pode ser crescido sem aparecimento de fissuras. Além disso, a fina focagem do laser como fonte de calor provoca uma elevada potência numa área muito pequena da superfície da zona fundida, causando uma elevada taxa de evaporação durante o crescimento de compostos voláteis [20].

### 3.1.1. Precursores

A preparação dos precursores (hastes de alimentação e semente) é o estágio inicial do processo de crescimento de cristais usando a técnica de fusão de zona, tendo um papel significativo. Uma haste de alimentação compacta e direita de composição homogênea e diâmetro constante é crucial tanto para obter uma zona fundida estável durante o período de crescimento como para crescer um cristal de elevada qualidade [21]. As hastes de alimentação e semente podem ser obtidas por um método de fusão-arrefecimento ou através de amostras sinterizadas preparadas por reacções de estado sólido ou, ainda, por extrusão. Esta última consiste no processo mais simples, apresentando contudo a desvantagem da secagem ser um problema, pois dificulta a obtenção de hastes direitas. Para os precursores produzidos por pós compactos, o excesso de porosidade pode afectar a estabilidade da zona fundida devido à formação de bolhas no fundido ou devido à penetração do fundido no precursor. Para a maioria dos materiais, tal porosidade pode ser diminuída sinterizando o precursor a altas temperaturas ou pré-fundindo o precursor por LFZ antes

do crescimento do cristal. Contudo, estes processos nem sempre são completamente bem sucedidos podendo-se formar bolhas na zona fundida durante o crescimento do cristal. As pequenas bolhas podem coalescer e formar uma bolha grande que subsequentemente rebenta, tornando a zona fundida instável. Alternativamente, as bolhas que não se juntam podem permanecer no cristal crescido como um defeito. A infiltração ou penetração do fundido no precursor pode ser prejudicial para a estabilidade do processo de crescimento devido ao efeito capilar no qual o fundido é parcialmente absorvido pelos vazios no interior da haste e o volume do fundido é reduzido. O excesso de porosidade nos precursores tem sido relatado como sendo a causa da penetração da zona fundida na haste de alimentação durante o processo de crescimento de alguns materiais. A penetração do fundido na haste de alimentação pode também alterar a composição da zona fundida [21]. Os materiais com elevado ponto de fusão são os mais difíceis de crescer.

### **3.1.2. Velocidade de crescimento**

A velocidade de crescimento ou taxa de cristalização é incontestavelmente um dos parâmetros mais críticos em relação à qualidade do cristal quando se usa a técnica de fusão de zona. A velocidade de crescimento determina o tamanho do cristal, a formação de segundas fases ou inclusões, o desenvolvimento de fissuras, a composição das fases, a direcção de crescimento e o alinhamento dos cristais, o ângulo entre fronteiras de grão, a formação de defeitos, a presença de bolhas, podendo também influenciar a interface sólido/líquido e a estabilidade da zona fundida. A taxa de crescimento requerida para se obter um cristal de óptima qualidade depende também se o material funde de forma congruente ou incongruente. Velocidades de crescimento relativamente altas são geralmente necessárias para cristais que fundem congruentemente [21].

Para uma elevada quantidade de materiais, os resultados obtidos mostram que o crescimento a baixas taxas permite obter cristais com maior qualidade cristalina, já que a formação de segundas fases ou inclusões e a falta de homogeneidade na composição são observados para elevadas taxas de cristalização. Além disso, usando uma taxa de crescimento mais baixa é mais provável obter uma frente de crescimento planar e portanto produzir monocristais. As velocidades de crescimento que conduzem à estabilidade da interface de cristalização e à ausência de formação de fronteiras de grão, dependem do material em questão. Para um crescimento bem sucedido, a velocidade de crescimento tem de ser seleccionada com precisão para que os cristais tenham a melhor qualidade à maior velocidade possível [21]. Contudo, nem sempre é melhor crescer com velocidades mais baixas, pois muitas vezes é necessário crescer mais rapidamente para obter cristais com uma única fase, sem inclusões. Também taxas de crescimento mais rápidas podem levar à obtenção de cristais mais estequiométricos, limitando a evaporação de componentes, e reduzindo a decomposição de alguns cristais. Exemplos de velocidades de crescimento muito baixas e muito elevadas encontradas na literatura são 0,05 mm/h [22] e 240 mm/h [23], contudo, as velocidades mais reportadas encontram-se entre 0,1 e 55 mm/h sendo as mais comuns entre 1 e 10 mm/h.

### **3.1.3. Atmosfera de crescimento e pressão do gás**

A atmosfera e a pressão dentro da câmara podem condicionar o crescimento uma vez que, de um modo geral, o aumento da pressão do gás aumenta a potência necessária para fundir a amostra, podendo limitar a vaporização de componentes da amostra. Este aumento de pressão pode também reduzir a estabilidade da zona fundida em alguns materiais e levar à formação de bolhas na

zona fundida, assim como à penetração do fundido na haste de alimentação. A pressão do gás pode, também, afectar a composição do cristal, os parâmetros de rede e as propriedades do cristal. Dependendo do material, diferentes atmosferas de crescimento e pressões de gás podem condicionar a formação de segundas fases, o desenvolvimento de fissuras e a formação de fronteiras de grão [21]. Na maioria dos crescimentos para cristais com óxidos é utilizado oxigénio puro (ou oxigénio misturado com árgon) como atmosfera de crescimento, enquanto para amostras metálicas o árgon é o mais indicado, excepto quando a amostra tem uma pressão de vapor no seu ponto de fusão suficientemente baixa para permitir crescimento sob vácuo. Um exemplo de um material para o qual a pressão do gás durante a fusão de zona é relatada como crítica é o sistema supercondutor Bi-Sr-Ca-Cu-O, onde o crescimento a diferentes pressões de oxigénio indica uma variação da estrutura e temperatura de transição do supercondutor de acordo com a pressão aplicada. Neste sistema aumentando a pressão do oxigénio acima dos intervalos de 0,0005 e 1 bar [24] e de 1 e 10 bar [25] aumenta-se a potência necessária para a fusão, especulando-se assim que a temperatura de fusão é maior para pressões mais elevadas.

#### 3.1.4. Gradiente de temperatura e temperatura da zona fundida

Os gradientes de temperatura elevados ao longo da direcção de crescimento, têm maior probabilidade de causar fissuras no cristal crescido devido ao desenvolvimento de tensões térmicas, como relatado em cristais de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  [26],  $Mg_2SiO_4$  dopado com crómio [27],  $(Fe_xMg_{1-x})_2SiO_4$  [28],  $SrTiO_3$  [29],  $NiFe_2O_4$  e  $CoFe_2O_4$  [30]. Também os gradientes de temperatura mais acentuados podem originar uma interface sólido/líquido côncava relativamente ao fundido, enquanto uma redução do gradiente de temperatura pode dar origem a uma interface convexa. Um gradiente de temperatura acentuado ajuda a reduzir o comprimento da zona fundida o que pode levar a uma zona fundida mais estável. Uma temperatura mais baixa da zona fundida pode ajudar a prevenir a evaporação de componentes durante o crescimento e dar um cristal mais homogéneo [21].

#### 3.1.5. Velocidade de rotação

A rotação da haste da semente e da alimentação é usada para assegurar uma mistura mais eficiente da zona fundida e promover um aquecimento mais homogéneo do material. Uma taxa de rotação mais elevada pode ser uma forma de diminuir a convexidade da interface, dando origem a uma zona fundida mais estável e consequentemente a um crescimento mais uniforme. Contudo, a rotação pode levar à formação de defeitos como bolhas e fronteiras de grão de baixo ângulo no cristal crescido [21]. Foi mostrado que o uso de taxas de rotação elevadas, aumenta a convecção forçada na zona fundida transportando o calor absorvido nessa superfície, sendo por isso uma forma efectiva de atingir uma zona fundida mais estável diminuindo a convecção da interface durante o crescimento de  $R_{9,33}(SiO_4)_6O_2$  ( $R = Pr, Nd, Sm$ ) [31]. Além disso, uma zona de fundida mais estável e uma frente de crescimento ligeiramente convexa, que aumenta a estabilidade morfológica do cristal crescido foi atingida controlando a rotação no  $YVO_4$  dopado com neodímio [32] e no  $Bi_2(Sr_xCa_{3-x})Cu_2O_y$  [33]. Um estudo sobre  $TiO_2$  de M. Koohpayeh et al. em 2005 [34] revelou que cristais com melhor qualidade podem ser obtidos tanto a baixas como a altas velocidades de rotação.

Em geral, o efeito de rotação não é considerado em muitos crescimentos, o que se deve, possivelmente, à sua dinâmica complicada envolvendo transformação de calor e movimento de massa na região próxima da interface sólido/líquido onde o cristal é crescido [21].



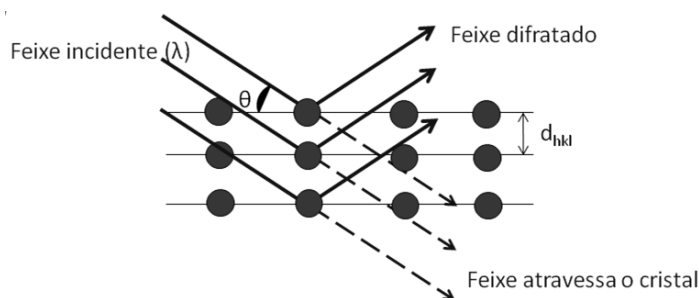
## CAPÍTULO 4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.1. Difracção de raios X

A difracção de raios X é uma técnica experimental largamente utilizada nos dias de hoje para identificação de estruturas cristalinas, composição de fases, presença de contaminantes, grau de cristalinidade, tamanho de cristalites, orientação cristalográfica, entre outras. Quando um feixe de raios X, de comprimento de onda bem determinado, difracta num cristal desconhecido, a medida do ângulo de difracção do raio emergente permite saber a distância entre os planos atómicos no cristal e, consequentemente, a sua estrutura cristalina [35]. Estas informações podem ser obtidas da análise de figuras geradas pelos fenómenos físicos de difracção e interferência. Quando os raios incidem sobre um cristal, a interacção do feixe com a rede cristalina, dá origem a um conjunto de feixes difractados os quais podem sofrer interferência construtiva e destrutiva. A condição para que a interferência seja construtiva, isto é, para que se produza um máximo de difracção de radiação intensa é dada pela equação de Bragg [36]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (8)$$

onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  um número inteiro (ordem de difracção),  $d$  à distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índices de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos, Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Representação do fenómeno de difracção numa estrutura cristalina.

De acordo com a formulação de Bragg considera-se o cristal como um conjunto de planos paralelos de átomos, separados por uma distância  $d$ , também se considera que os átomos nos diferentes planos reflectem especularmente a onda electromagnética (raios X), que os raios reflectidos podem interferir construtivamente e que, quando a diferença de percurso entre os raios reflectidos for um múltiplo inteiro de comprimentos de onda, observar-se-á um máximo de intensidade na direcção que forma um ângulo  $\theta$  em relação ao feixe incidente [35].

A intensidade difractada depende do número de electrões no átomo e da distribuição dos átomos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou electrões, fazendo com que as intensidades difractadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

A difracção de raios X foi realizada no Laboratório Central de Análises (LCA), localizado na Universidade de Aveiro. A aquisição do espectro foi feita à temperatura ambiente, num difractómetro Rigaku D-max, no qual a produção de raios X é realizada numa ampola de cobre, emitindo radiação  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ) com um filtro de níquel e um monocromador de grafite.

Neste sistema o varrimento é contínuo, desde 4° até 80°, com uma velocidade do goniómetro igual a 3°/minuto. A identificação das fases cristalinas é realizada utilizando a base de dados disponibilizada pela JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

#### 4.2. Microscopia electrónica de varrimento

O microscópio electrónico de varrimento (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) é um tipo de microscópio electrónico que analisa a superfície da amostra varrendo-a com um feixe de electrões altamente energético. Os electrões interagem com os átomos que compõem a amostra produzindo sinais que contêm informações sobre a topografia da amostra, composição e estrutura.

Os diferentes tipos de sinais provenientes do SEM podem incluir electrões secundários, electrões retrodispersos, raios X característicos e luz (cátodoluminescência), Figura 4.2 a). Esses sinais provêm do feixe de electrões que ao atingir a superfície da amostra interage com ela. A imagem é formada ponto a ponto. Na imagem formada através de electrões secundários, o SEM pode produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido ao modo como estas micrografias são criadas, as imagens obtidas com o SEM têm uma grande profundidade de foco produzindo uma aparência característica tridimensional útil para a compreensão da estrutura da superfície de uma amostra. Esta grande profundidade de campo e vasta gama de ampliação (geralmente cerca de 20 a 250000 vezes) estão disponíveis nos modos mais comuns de imagem, sendo no entanto, a resolução o parâmetro mais importante do microscópio. Idealmente, a resolução é limitada pelo diâmetro do feixe de electrões na superfície da amostra [37].

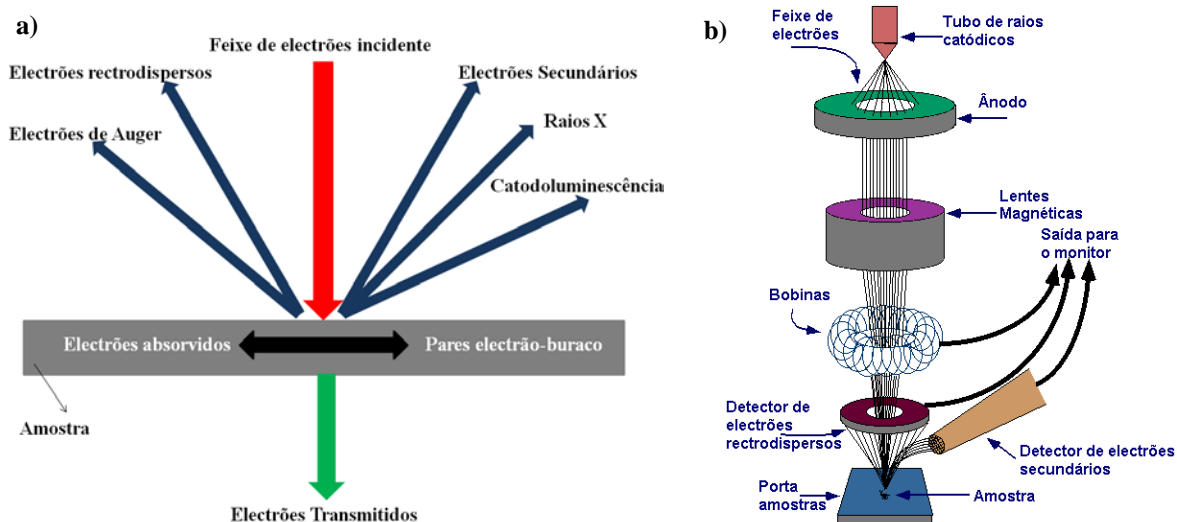
Os raios X característicos são usados para identificar a composição elementar da amostra. Os electrões retrodispersos, provenientes da amostra também podem ser utilizados para formar uma imagem. Estas imagens são muitas vezes utilizadas, juntamente com os espectros obtidos com os raios X característicos na análise do SEM, para determinar a composição elementar da amostra.

Uma vez que o SEM utiliza electrões no seu modo de operação são necessários dispositivos que permitam a deflexão e focagem do feixe. Para tal, usam-se lentes magnéticas. Estas lentes consistem em pares de pólos magnéticos em forma cilíndrica com os orifícios coaxiais equipados com bobinas percorridas pela corrente eléctrica, Figura 4.2 b).

Os detectores mais utilizados no SEM são o *Everhart-Thornley* (E-T) e o *Backscattered Electron* (BSE). O detector E-T permite a formação de imagens pelos electrões secundários, que são mais dependentes da topografia da amostra no ponto de intersecção do feixe incidente com a amostra. Os detectores BSE são dispositivos que são frequentemente separados em mais do que um detector para detecção de electrões retrodispersos em diferentes direcções. Detectores posicionados acima da amostra recolhem electrões dispersos como função da composição da amostra enquanto detectores posicionados lateralmente recolhem electrões dispersos como função da topografia da amostra. O contraste das imagens obtidas através de electrões retrodispersos depende fundamentalmente do número atómico dos constituintes da amostra, tensão de aceleração e do ângulo de inclinação dos relevos da superfície em relação ao feixe incidente. Podem também ser utilizados detectores que permitem a obtenção de informação complementar sobre a amostra como *Energy Dispersive X-Ray Detector* (EDS), detector de raios X, *Cathodoluminescence Detector* ou *Wavelength Dispersive X-Ray Detector* (WDS) [37].

As amostras para serem analisadas por SEM têm de apresentar uma superfície bem polida, pelo que foi necessário impregnar parte da fibra em araldite. As amostras são polidas com lixas e panos com pasta de diamante e coladas a um suporte de SEM com cola de carbono. Por fim,

deposita-se um filme de carbono sobre a amostra de forma a torná-la condutora. As imagens foram realizadas no Departamento de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, utilizando o microscópio SEM Hitachi S4100, que apresenta uma tensão de 30 kV, um filamento de emissão de corrente com 11 mA e uma resolução de 15 Å.



**Figura 4.2:** a) Um feixe de electrões incide na amostra e os electrões são reflectidos de diferentes formas, tendo como objectivo a caracterização da amostra; b) Esquema da constituição de um microscópio electrónico de varrimento [imagem adaptada da página da *Purdue University*].

### 4.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica que se tem tornado cada vez mais importante numa vasta gama de áreas científicas, tanto industriais como académicas. Entre as suas características encontram-se o carácter não destrutivo, mínima preparação da amostra, rapidez de análise e a capacidade para gravar espectros de materiais orgânicos ou inorgânicos. Esta técnica de espectroscopia molecular é usada para análises quantitativas e, principalmente, qualitativas devido à sua facilidade de utilização [38]. Baseia-se na dispersão inelástica de luz monocromática, usualmente de uma fonte laser. Dispersão inelástica significa que a frequência dos fotões na luz monocromática é alterada devido à interacção com a amostra. Os fotões da luz laser são absorvidos pela amostra e então reemitidos. A frequência dos fotões reemitidos é deslocada para cima ou para baixo em comparação com a frequência monocromática original, que se denomina de efeito Raman. Este deslocamento fornece informação acerca de transições de frequências baixas em moléculas, como vibracional e rotacional. A espectroscopia Raman pode ser usada para estudar amostras sólidas, líquidas e gasosas [39].

Na dispersão de Raman a variação do campo eléctrico vai alterar a distribuição de carga dos átomos criando dipolos a variarem à mesma frequência que a radiação electromagnética incidente. A alteração da distribuição de carga vai depender da localização relativa dos vários átomos do material, logo depende da posição instantânea dos mesmos. Assim, átomos abrangidos pela radiação electromagnética em diferentes posições relativas irão ter a sua nuvem electrónica a variar de forma diferente. Esta diferença implica a existência de dipolos a vibrarem com diferentes energias, logo a radiação electromagnética emitida poderá ser maior ou menor que a incidente dando origem à dispersão de Raman. Esta dispersão pode ser interpretada como uma alteração no estado vibracional da molécula devida à interacção com a radiação electromagnética incidente. O

momento dipolar oscilante induzido pela radiação electromagnética coloca a molécula num estado de energia virtual, cuja energia não é necessariamente coincidente com algum estado quântico electrónico particular da molécula, logo mantém-se no estado fundamental. No entanto, durante a interacção com a radiação electromagnética a molécula pode alterar o seu estado de vibração, ganhando ou perdendo um (ou mais) quantas de energia vibracional. Assim, quando a radiação electromagnética é libertada poderá ter menos ou mais energia, Stokes ou anti-Stokes, respectivamente, do que o fóton incidente, Figura 4.3 [40].

Para fazer espectroscopia Raman às amostras, utilizou-se a amostra impregnada em araldite, uma vez que apresenta uma superfície plana. Esta foi realizada no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, utilizando o equipamento Horiba Jobin Yvon HR800, com um laser de He:Cd, da marca Kimmon®, com um comprimento de onda de 325 nm. Durante a aquisição utilizou-se uma lente de 40X-NUV o que permite uma zona de focagem menor que 10  $\mu\text{m}$ .

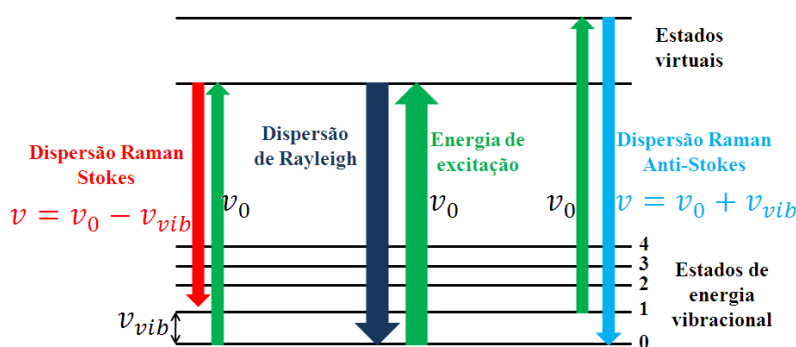


Figura 4.3: Esquema das possíveis transições.

#### 4.4. Espectroscopia de fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (PL, *Photoluminescence*) é utilizada para estudar a estrutura electrónica de materiais, é não destrutiva e não requer contactos eléctricos. Tipicamente, uma amostra absorve radiação com um determinado comprimento de onda. O excesso de energia fornecida ao material pode ser dissipado pela emissão de luz ou luminescência. Como a excitação do material é feita por fótons, esta luminescência é denominada de fotoluminescência. Como tal, é uma emissão espontânea de um material luminescente sob uma excitação óptica. Esta luz pode ser colectada e analisada espectral, espacial e temporalmente. A intensidade e conteúdo espectral desta fotoluminescência são uma medida directa de várias propriedades importantes dos materiais.

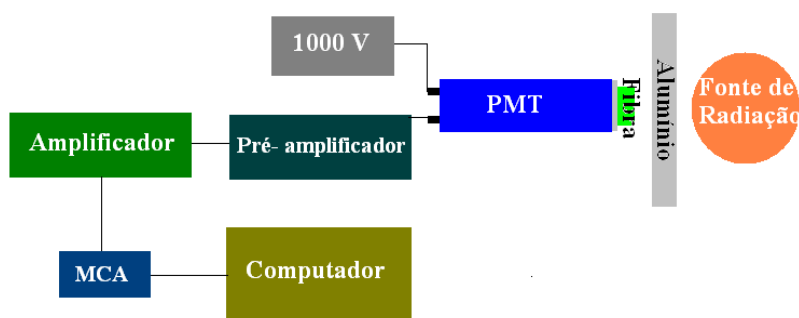
A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica útil para estudar e caracterizar materiais e processos dinâmicos que neles ocorrem. A emissão radiactiva de fótons é, em alguns aspectos, o inverso da absorção de fótons. Num processo de emissão um electrão ocupando um elevado estado energético faz uma transição quantizada para um estado vazio de menor energia. Para uma transição radiativa a diferença de energia entre estes dois estados é emitida como radiação electromagnética, fótons, enquanto transições não radiativas, esta diferença de energia é emitida na forma de calor, fonões. Esta recombinação é um processo de não equilíbrio uma vez que a energia deve ser conservada [41].

A espectroscopia de fotoluminescência foi realizada no Departamento de Física da Universidade de Aveiro utilizando dois espectrómetros um HR 980 e um HR 1000 com redes de difracção de 3600 e 2400 linhas/mm, respectivamente, uma lâmpada de Xenon de 1000 W e um tubo fotomultiplicador R980.

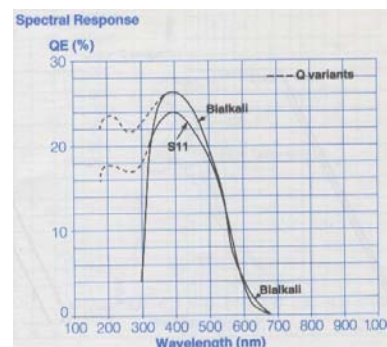
#### 4.5. Cintilação

De forma a determinar o rendimento de cintilação das fibras crescidas foi utilizada a montagem experimental apresentada na

Figura 4.4, constituída por uma fonte de tensão, um tubo fotomultiplicador, um pré amplificador, um amplificador, um MCA, um computador e uma fonte de radiação. Entre a fonte de radiação e o cristal cintilador foi colocada uma placa de alumínio fina, com poucos milímetros de espessura, com o objectivo de parar os electrões. O tubo fotomultiplicador utilizado foi o 9956B com a variante Q da *THORN EMI*<sup>®</sup>, cujo espectro com a gama de detecção é apresentado na Figura 4.5.



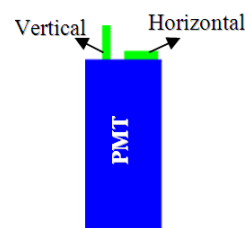
**Figura 4.4:** Esquema da montagem experimental do sistema de cintilação.



**Figura 4.5:** Resposta espectral do tubo fotomultiplicador, curva superior (*Bialkali 9956B* com a variante *Q*).

No estudo da cintilação das diferentes fibras utilizou-se uma tensão de 1 kV, uma formatação de 1  $\mu$ s e um ganho de 30,708. As fibras utilizadas foram polidas nas extremidades e posteriormente acopladas ao tubo fotomultiplicador. A fonte de radiação utilizada foi o  $^{137}\text{Cs}$  cuja energia dos raios gama é de 661,6 keV. Foram efectuados vários estudos quanto ao rendimento de cintilação das diferentes fibras.

O espectro apresentado na Figura 6.3, relativo às fibras mulite dopadas com neodímio foi obtido utilizando um tempo de aquisição de 90 s. Em relação ao BGO os espectros foram obtidos com um tempo de aquisição de 300s. Inicialmente acoplou-se o YAP ao tubo fotomultiplicador, colocando-o entre o PMT e a placa de alumínio, obedecendo à montagem da Figura 4.5. Esta medida do YAP vai ser a medida de referência uma vez que se conhece qual o seu rendimento de cintilação através da literatura bem como dados fornecidos pelo fabricante. Também se comparou o rendimento de cintilação das fibras crescidas a diferentes velocidades colocadas na vertical e na horizontal, Figura 4.6, com e sem revestimento de *teflon*. Para este material também foi efectuado um estudo utilizando diferentes fontes de radiação,  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ , para uma mesma fibra. Outro estudo efectuado foi a variação do rendimento de cintilação em função da altura da fibra colocada na vertical e em função do número de fibras colocadas na horizontal. Para as fibras de LSO o tempo de aquisição foi de 2000 s. Os espectros foram obtidos com as fibras colocadas na horizontal, pois estas apresentavam uma baixa resistência mecânica e como tal o processo de polimento não foi eficiente.



**Figura 4.4:** Posições em que a fibra foi colocada.

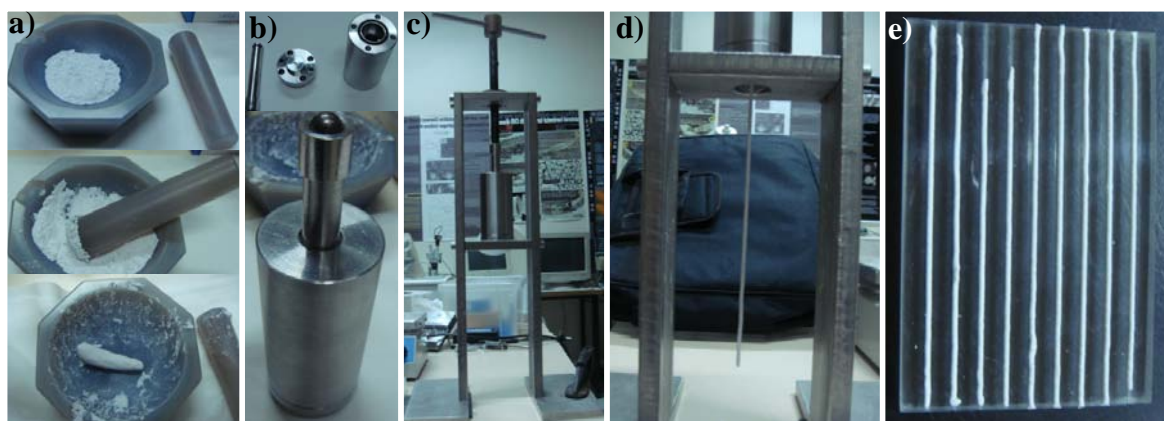
## CAPÍTULO 5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1. Produção dos precursores

O crescimento de fibras pela técnica de LFZ requer a produção prévia de hastes cilíndricas ou paralelepípedos do material a crescer, os chamados precursores. Estes são os materiais iniciais a partir dos quais as fibras são crescidas por LFZ [42]. Neste trabalho os precursores foram preparados por extrusão a frio após mistura dos reagentes na proporção correcta para a estequiometria desejada. Os pós são pesados de acordo com o peso molecular para se obter a estequiometria pretendida e colocados num moinho de ágata, Figura 5.1. Paralelamente é preparado o aglomerador orgânico, PVA (*Polyvinyl Alcohol*, da MERCK®) numa solução aquosa de 100 g/l. O pó obtido e o PVA são misturados, até adquirirem a plasticidade necessária para o processo de extrusão. A pasta obtida, Figura 5.2 a), é colocada num molde metálico de extremidade circular com o diâmetro pretendido de extrusão. Um êmbolo é inserido para pressionar o compacto para o orifício de saída, Figura 5.2 b). O molde é colocado numa extrusora, Figura 5.2 c) e quando o parafuso é rodado, empurra o êmbolo e o material é extrudido adquirindo a forma cilíndrica pretendida, Figura 5.2 d). Estes precursores são deixados a secar ao ar durante vários dias, para garantir que a secagem é uniforme evitando empenos das hastes, Figura 5.2 e). Depois do processo de secagem, as hastes vão ser usadas como sementes e como barras de alimentação no processo de LFZ.



**Figura 5.1:** Moinho utilizado e respectivo vaso.



**Figura 5.2:** a) Mistura do pó com o aglomerador; b) Molde metálico; c) Sistema de extrusão; d) Provete extrudido; e) Sistema de secagem.

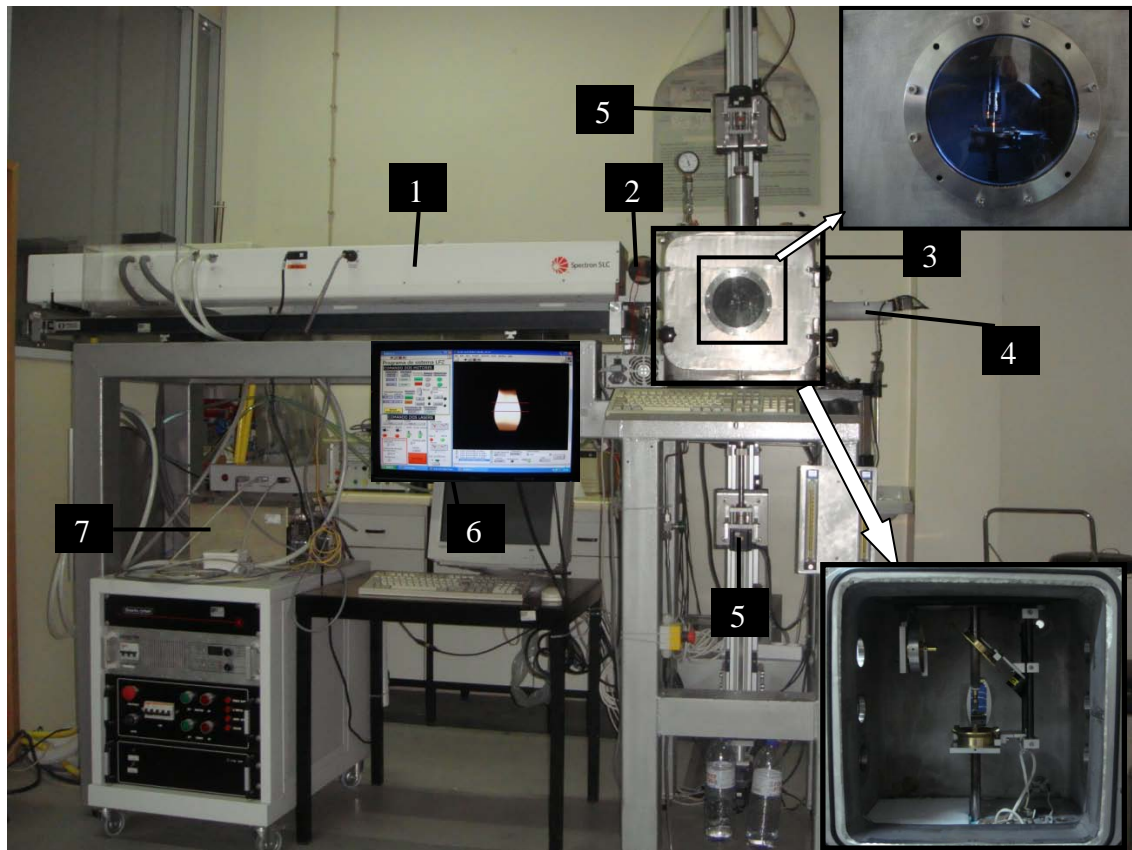
### 5.2. Crescimento

Para o crescimento das fibras é necessário escolher uma haste de alimentação e uma semente de entre os precursores previamente produzidos. O equipamento utilizado para crescer as fibras pela técnica Fusão de Zona com Laser existente no Departamento de Física da Universidade



de Aveiro, Figura 5.3, é composto por um laser de CO<sub>2</sub> (*Spectron*) com uma potência de 200 W e um comprimento de onda 10,6  $\mu\text{m}$ . O laser é alimentado por duas fontes, uma para cada um dos tubos de 100 W. O arrefecimento é garantido por um fluxo de água em circuito fechado. O sistema é ainda composto por quatro motores, dois que promovem o movimento de rotação e dois para o movimento de translação da semente e da haste de alimentação. Os motores e a potência gerada pelo laser são controlados por computador através de um software criado na plataforma Labview®. O sistema tem acoplado um *shutter* exterior, que tem como função interromper o feixe sempre que seja necessário, e um sistema de aquisição de imagem que permite ter uma imagem ampliada da zona fundida e das interfaces de fusão e cristalização.

O processo de crescimento tem início com o alinhamento dos dois precursores (alimentação e semente) e a selecção dos parâmetros de crescimento, os quais são apresentados nos Capítulos 6, 7 e 8, respectivamente para a mulite, o germanato de bismuto e o ortossilicato de lutécio. De seguida procede-se a um aumento gradual da potência do feixe laser até fundir o topo do provete de alimentação, mergulhando-se então o provete semente. Após a estabilização da zona fundida dá-se início ao crescimento da fibra.



**Figura 5.3:** Sistema LFZ utilizado: 1- Laser de CO<sub>2</sub>; 2- *Shutter* exterior; 3- Câmara de crescimento; 4- Câmara de aquisição de imagem e vídeo; 5- Motores; 6- Monitor; 7- Fonte de alimentação.

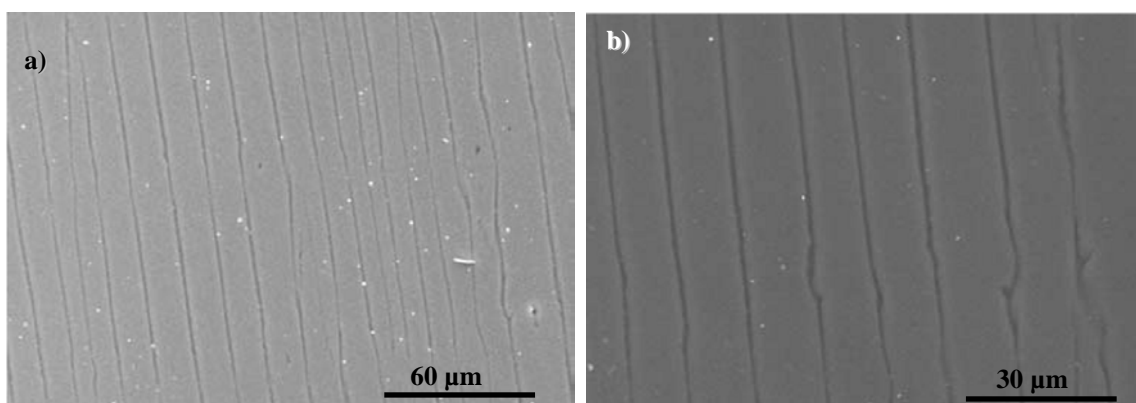
## CAPÍTULO 6 - MULITE

### 6.1. Introdução

A investigação de cristais com possíveis emissões na região espectral no Ultra Violeta de Vazio (UVV) é muito importante nos dias de hoje, tendo em conta o aparecimento de foto-sensores gasosos com fotocátodos de Iodeto de Césio que possuem elevada eficiência quântica nessa região espectral [43]. Este tipo de foto-sensores apresenta a melhor resolução em posição dentro de todos os foto-sensores de contagem de fóton único existentes e podem ser produzidos com largas áreas de detecção [44]. Através do acoplamento de cristais com emissão no UVV com foto-sensores gasosos será possível desenvolver sistemas de detecção de radiação gama de área elevada, mantendo ao mesmo tempo uma excelente resolução em posição. Com o objectivo de crescer um cristal que emitisse nesta região espectral optou-se pelo crescimento de mulite dopada com neodímio.

A escolha da mulite como matriz deve-se a um estudo recente efectuado no âmbito deste grupo de investigação, que mostrou que é possível crescer fibras de mulite pela técnica de LFZ com cristais longos e orientados ao longo do eixo da fibra, Figura 6.1 [45]. A morfologia e orientação destes cristais podem ajudar na confinamento dos fótons. Aproveitando esta característica da mulite, dopou-se a mesma com óxido de neodímio para efectuar a cintilação. Outra das características da mulite que levou à sua escolha foi o facto de poder ser obtida a baixo custo, pois as matérias-primas que lhe dão origem são facilmente adquiridas a preços razoáveis.

A opção pelo neodímio está relacionada com o facto de este ter um comprimento de onda de emissão na região de UVV ( $\lambda = 192$  nm), assim como um rápido decaimento (10 ns), com origem nas transições permitidas a partir do nível mais baixo da configuração excitada  $4f^2 5d$  do ião  $Nd^{3+}$  para os níveis da configuração  $4f^3$  deste mesmo ião [46]. A gama de comprimentos de onda da emissão d-f do  $Nd^{3+}$  (uma intensidade máxima a cerca de 192 nm) está a apenas alguns nanómetros da absorção do ar, tornando os cintiladores adequados para detectores que são sensíveis apenas a fótons do ultravioleta longínquo. Apesar de muitos materiais activados com neodímio terem sido estudados, a maioria deles sofre de baixa eficiência de transferência de energia do material da matriz excitado para os iões de neodímio [47].

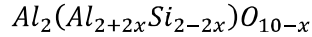


**Figura 6.1:** Fotomicrografias de SEM da secção longitudinal, de fibras de mulite crescidas pela técnica de fusão de zona com laser a 100 mm/h, com diferentes ampliações: a) 500 vezes; b) 1000 vezes [45].

Devido às suas condições de formação, elevada temperatura mas baixa pressão, a mulite ocorre raramente na natureza, sendo encontrada no contacto de intrusões de magma super aquecido



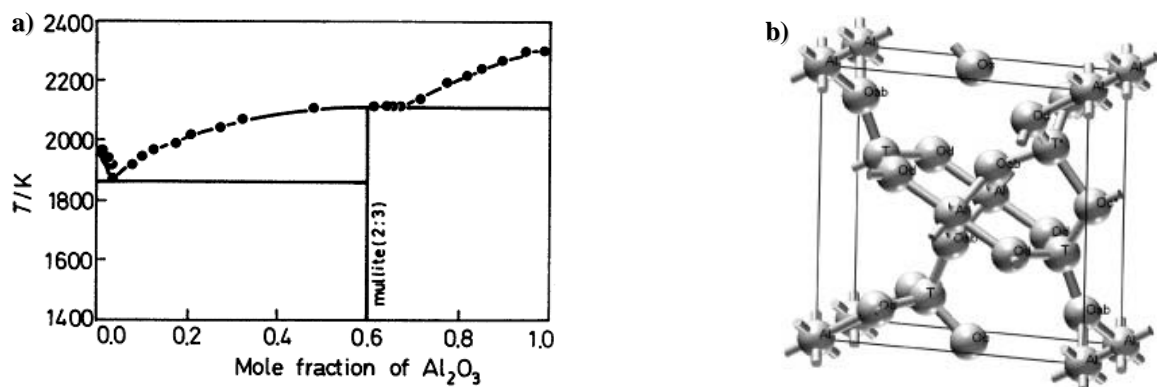
com sedimentos ricos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na ilha de Mull na Escócia, de onde surge o nome mulite (em inglês *mullite*) [48]. Esta consiste na única fase sólida estável do sistema binário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , Figura 6.2 a), sendo que, normalmente é transparente, cor-de-rosa pálido ou cinzenta. É uma solução sólida constituída por alumínio, silício e oxigênio, com a seguinte fórmula química [49]:



Existem duas formas de mulite, uma rica em sílica ( $3\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2\text{SiO}_2$ ) e outra rica em alumina ( $2\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ). Neste trabalho foi utilizada a mulite rica em alumina, vulgarmente denominada de 2/1. A sua rede cristalina é ortorrômbica, com grupo espacial de simetria  $\text{Pbam}$ , sendo as dimensões da célula unitária  $a = 0,75795 \text{ nm}$ ,  $b = 0,7683 \text{ nm}$  e  $c = 0,2888 \text{ nm}$ , Figura 6.2 b).

A mulite é um excelente material refractário que pode ser obtido a baixo custo, possuindo excelentes propriedades a altas temperaturas tais como resistência ao choque e fadiga térmica devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmico.

As propriedades ópticas da mulite foram resumidas por Troger (1982). Os índices de refração são  $\alpha = 1,630 - 1,670$ ,  $\beta = 1,636 - 1,675$  e  $\gamma = 1,640 - 1,691$ , o que corresponde a uma birrefringência de 0,010 a 0,029 [50]. Prochazka e Klug (1983) prepararam pela primeira vez mulite opticamente transparente, o que fez com que vários estudos para melhorar a transmitância fossem realizados nos anos seguintes. A transmitância da mulite para comprimentos de onda superiores a  $5 \mu\text{m}$  é muito boa, sendo superior a 95%, para um comprimento de onda de  $3 \mu\text{m}$  [50]. Contudo, as propriedades ópticas da mulite são fortemente influenciadas pela sua composição em alumina, ou pela incorporação de alguns iões.



**Figura 6.2:** a) Diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  [51]; b) Representação da estrutura da mulite  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  proposta por Angel e Prewitt em 1986 [52] .

## 6.2. Crescimento de fibras de mulite dopada com neodímio

A mulite foi dopada com três concentrações diferentes de neodímio, 1, 5 e 10 %. Os pós utilizados foram o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ , 99% da SIGMA-ALDRICH®), o óxido de neodímio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 99,9% da SIGMA-ALDRICH®) e o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  da MERCK®). O aglomerador utilizado foi o *Polyvinyl alcohol, fully hydrolized* da MERCK®.

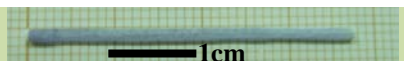





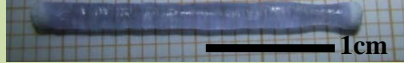


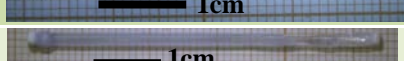
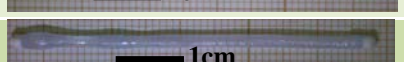

Cresceram-se várias fibras de mulite dopada a diferentes velocidades, Tabela 6.1. As fibras foram crescidas no sentido descendente, com rotações em sentidos opostos da alimentação e da semente de 5 e 4 rpm, respectivamente. A velocidade de alimentação foi cerca de duas vezes

superior à velocidade de crescimento, atendendo a que as hastes precursoras são bastantes porosas. Com estas condições o crescimento decorreu de uma forma estável.

Como se pode observar nas imagens das fibras, Tabela 6.1, estas apresentam uma cor azulada, o que se deve à presença de neodímio, pois a mulite sem dopantes é transparente [45].

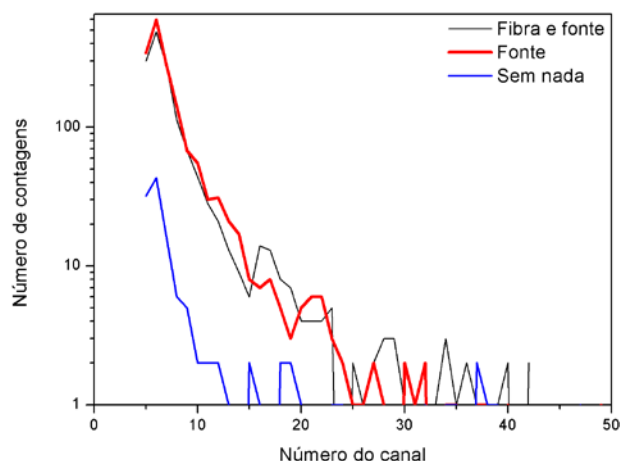
As fibras foram depois cortadas em várias partes para serem testadas como cintiladores e caracterizadas por microscopia electrónica de varrimento, difracção de raios X e espectroscopia de fotoluminescência e de Raman.

**Tabela 6.1:** Concentração molar de neodímio, velocidade de crescimento e imagem das fibras de mulite crescidas por LFZ.

Concentração de neodímio (% molar)	Velocidade de crescimento (mm/h)	Imagem da fibra
10	10	
	40	
	100	
	150	
	200	
5	10	
	100	
	150	
	200	
1	15	
	100	
	200	

### 6.3. Cintilação

As fibras de mulite após serem cortadas e polidas nas extremidades foram acopladas a um fotomultiplicador, dentro de uma câmara escura. A fonte de radiação gama utilizada foi o  $^{137}\text{Cs}$  cuja energia dos raios gama é de 661,6 keV. Verificou-se que as fibras não cintilaram como inicialmente esperado. Como tal, será apresentado apenas o espectro de uma das fibras, Figura 6.3. O ganho utilizado foi de 30,708 e a formatação de 1  $\mu\text{s}$ . Visto que as fibras não cintilaram, estas foram caracterizadas de seguida com o objectivo de encontrar uma justificação para tal comportamento.

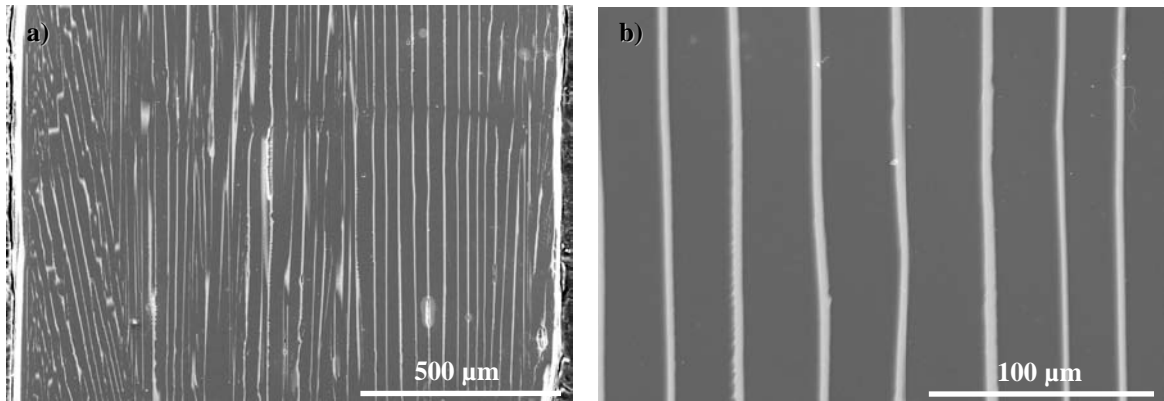


**Figura 6.3:** Espectros de cintilação obtidos, só com o detector, com fonte de radiação e com fonte de radiação e fibra, respectivamente a azul, vermelho e preto.

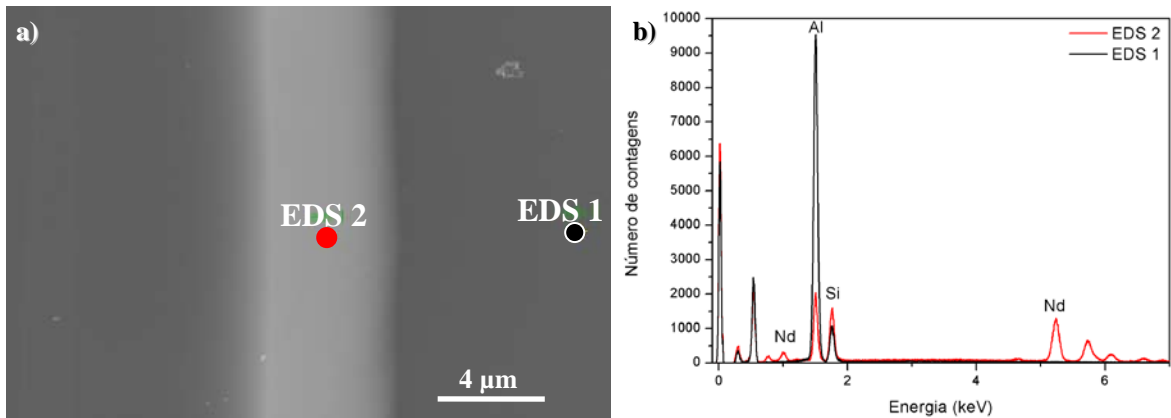
#### 6.4. Microscopia electrónica de varrimento

A caracterização da superfície longitudinal das fibras de mulite por microscopia electrónica de varrimento mostrou que todas as fibras apresentam um carácter policristalino com a direcção preferencial de crescimento dos cristais segundo o eixo das fibras.

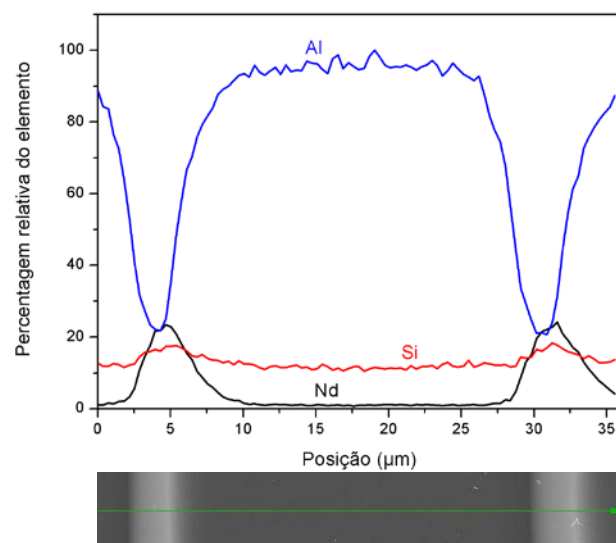
Como as fotomicrografias efectuadas às fibras de mulite dopadas com neodímio, apresentam todas características semelhantes, será apresentada apenas uma para ilustração da morfologia das fibras. Como se pode observar na Figura 6.4, as fronteiras de grão apresentam a orientação esperada, ou seja, são paralelas ao eixo da fibra. Não obstante a morfologia dos cristais ser a mesma para todas as condições de crescimento, a análise de SEM, mostrou que a espessura dos cristais diminui com o aumento da velocidade de crescimento, o que implica um aumento do número de cristais por fibra. Recorrendo ao sistema de análise química acoplado ao microscópio, EDS (*Energy-dispersive Spectroscopy*), realizou-se uma análise nas diferentes zonas da fibra, para verificar a distribuição dos constituintes. Foi realizada uma análise química pontual, Figura 6.5, e uma análise do perfil de concentração química ao longo da direcção radial da fibra, Figura 6.6. Os resultados mostram uma grande variação nas percentagens de alumínio e neodímio nas diferentes zonas. A percentagem de alumínio na zona a vermelho (EDS 2), é muito menor do que na zona a preto (EDS 1). Relativamente ao neodímio, verifica-se que este só se encontra presente na zona a vermelho (EDS 2). Na Figura 6.6 é nítida a variação da percentagem relativa do elemento, para cada posição, ao longo do diâmetro da fibra. Como se pode observar, nas fronteiras de grão, zona mais clara na Figura 6.5 a), é onde se encontra distribuído o neodímio, sendo que no interior dos cristais este não está presente. Este efeito pode ser a razão da não cintilação da mulite dopada com neodímio. O facto de se ter diferentes concentrações de neodímio e se terem usado diferentes velocidades de crescimento não afectou este resultado, ou seja, o neodímio está sempre presente nos limites de grão. Este resultado mostra que o neodímio, durante o processo de solidificação, foi segregado para as fronteiras de grão, não sendo incorporado na matriz da mulite. Assim sendo, numa tentativa de difundir o neodímio pela matriz efectuaram-se tratamentos térmicos de 30 minutos a 1000 °C com as fibras em vácuo e ao ar e voltou-se a testá-las como cintiladores, tendo-se verificado que este tratamento térmico não foi eficaz.



**Figura 6.4:** Fotomicrografias da fibra crescida a 200 mm/h com 10 % de neodímio: a) ampliação de 90 vezes; b) ampliação de 500 vezes.



**Figura 6.5:** a) Fotomicrografia a indicar as zonas onde foi realizado EDS; b) resultado do EDS.

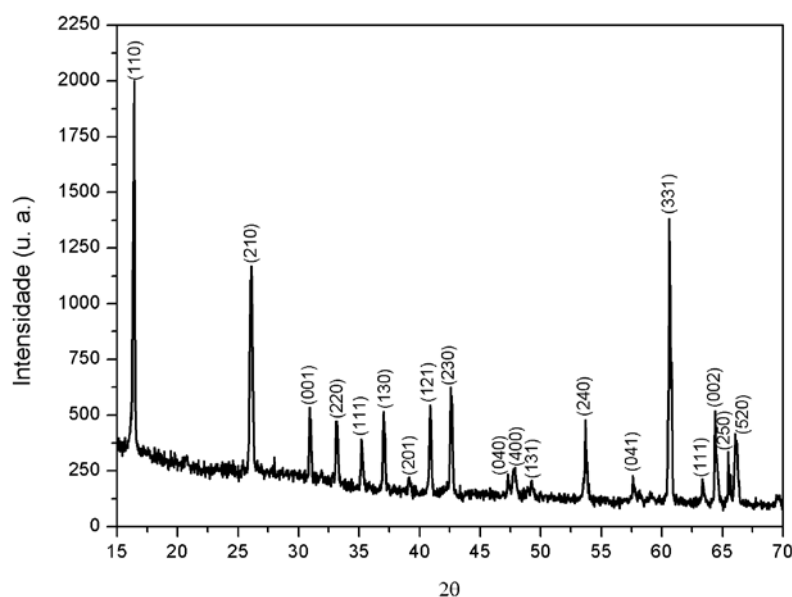


**Figura 6.6:** Variação da percentagem de cada elemento ao longo da direcção radial da fibra.

### 6.5. Difracção de raios X

Realizou-se difracção de raios X às amostras crescidas, apresentando-se na Figura 6.7 o espectro correspondente à fibra analisada também por microscopia electrónica de varrimento. Para tal foi necessário moer a fibra utilizando um almofariz.

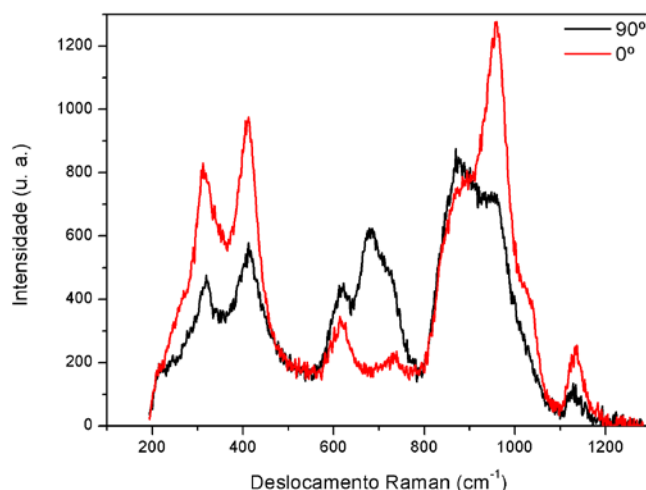
A indexação dos espectros recorrendo à base de dados JCPDS revela que a única fase cristalina presente em todas as fibras é a  $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (2/1), referenciada na ficha 04-009-3667 da JCPDS com a fórmula química  $\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_{4,8}$ . De acordo com esta ficha, esta fase tem uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede:  $a = 7,583 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,681 \text{ \AA}$  e  $c = 2,885 \text{ \AA}$ . O facto de o neodímio não ter sido detectado por difracção de raios X, deve-se a este se encontrar nos limites de grão que constituem uma fase vítrea [53].



**Figura 6.7:** Espectro de difracção de raios X de uma fibra de mulite com a correspondente indexação.

### 6.6. Espectroscopia de Raman

Na Figura 6.8 apresentam-se os espectros de Raman da fibra em análise colocada em duas posições diferentes, as quais correspondem a ângulos de  $0^\circ$  e  $90^\circ$  com o eixo da lâmina no microscópio. Os espectros foram tratados de modo a remover a luminescência subtraindo uma linha de base. A comparação dos máximos de intensidade obtidos experimentalmente com valores teóricos, Tabela 6.2, mostra que o espectro obtido corresponde a assinatura da fase de mulite. Na Figura 6.8 identificaram-se sete máximos de intensidade que foram relacionados com a literatura. A estes máximos foram associadas os respectivos modos de vibração. Na posição correspondente ao ângulo de  $90^\circ$  há uma redução significativa na intensidade das bandas aos  $313$ ,  $412$ ,  $960$  e  $1137 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto as bandas aos  $614$  e  $739 \text{ cm}^{-1}$  apresentam maior intensidade. Esta alteração do espectro em função da posição relativa da fibra é devida à orientação preferencial dos cristais ao longo do eixo da fibra, revelando um carácter fortemente anisotrópico da estrutura.



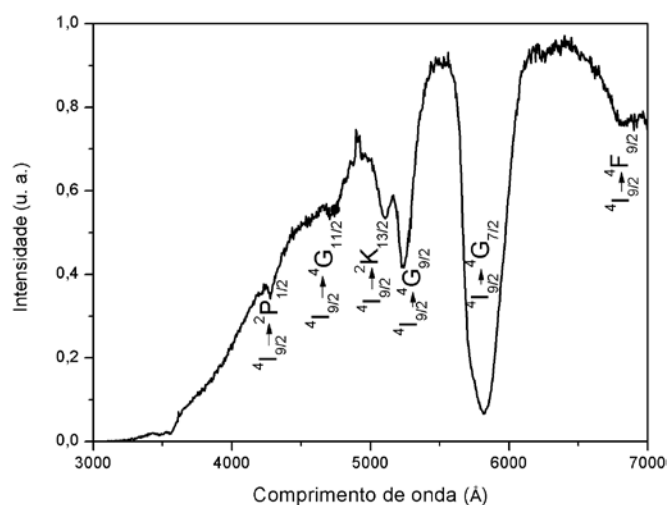
**Figura 6.8:** Espectros de Raman da fibra de mulite dopada com neodímio crescida a 200 mm/h com 10 % de neodímio; colocada a 0 e 90°.

**Tabela 6.2:** Comparação entre os valores teóricos e obtidos experimentalmente, do espectro de Raman da fibra de mulite e associação das bandas aos modos de vibração.

Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )				Modos de vibração [54]
Experimental (0°)	Experimental (90°)	Teórico [55]	Teórico [54]	
313	319	307	-	-
-	-	340	-	-
412	413	412	-	-
-	-	-	482	Flexão da ligação Si-O (SiO <sub>4</sub> )
-	-	-	578	Flexão da ligação Al-O (AlO <sub>6</sub> )
614	622	622	620	Alongamento da ligação Al-O (AlO <sub>6</sub> )
739	679	751	737	Flexão da ligação Al-O (AlO <sub>4</sub> )
-	-	-	828	Alongamento da ligação Al-O (AlO <sub>6</sub> )
894	870	895	909	Alongamento da ligação Al-O (AlO <sub>4</sub> )
960	948	962	988	Alongamento da ligação Si-O (SiO <sub>4</sub> )
-	-	1034	-	-
1137	1133	1130	1131	Alongamento da ligação Si-O (SiO <sub>4</sub> )
-	-	1144	1168	Alongamento da ligação Al-O (AlO <sub>4</sub> )

### 6.7. Absorção óptica

Efectuou-se uma absorção óptica à fibra em análise (fibra de mulite dopada com 10% de neodímio crescida a 200 mm/h) utilizando uma lâmpada de tungsténio. Fez-se incidir radiação numa vasta gama de comprimento de onda, espectro da lâmpada, detectando-se a radiação que não é absorvida. O espectro de absorção obtido é apresentado na Figura 6.9, onde se observam absorções para diferentes comprimentos de onda (energias). Estas absorções devem-se a transições do ião Nd<sup>3+</sup> do estado de energia <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> para estados de energia superior, como verificado na literatura [56] e [57]. Estas transições são identificadas na Figura 6.9. O facto de estas transições corresponderem ao ião Nd<sup>3+</sup> indica que o neodímio está presente na fibra em análise.



**Figura 6.9:** Espectro de absorção da fibra de mulite dopada com neodímio e identificação das respectivas transições.

### 6.8. Discussão

As fibras de mulite dopadas com neodímio crescidas por fusão de zona com laser apresentam efectivamente um crescimento colunar dos cristais, Figura 6.4, o que permitia antever um bom desempenho destas fibras como cintilado. Contudo, os resultados experimentais revelaram que a dopagem com neodímio não foi eficaz nesse sentido, Figura 6.3.

A mulite dopada com neodímio não apresentou emissão de fotões na região dos 160 aos 600 nm, quando sujeita a radiação gama. O principal factor que poderá ter contribuído para este resultado é o facto de o neodímio não ter entrado na rede da mulite, concentrado-se nas fronteiras de grão, Figura 6.5 e 6.6. O facto de a mulite não ser um material pesado, densidade de apenas  $3,156 \text{ g/cm}^3$  [58], poderá ter também contribuído para este resultado, pois desta forma não possui um poder de paragem suficiente para ser usada como cintilador. Na literatura um dos principais requisitos para sistemas de detecção de radiação é o material possuir uma elevada densidade [3].

A dopagem com neodímio tem sido eficaz noutros materiais, como por exemplo o  $\text{YPO}_4$  e o  $\text{LuPO}_4$ , [47] e [59]. Nestes casos verifica-se que o ião  $\text{Nd}^{3+}$  entra na rede, pois são detectadas emissões no ultravioleta de vazio devido à transição  $4f^2 5d \rightarrow 4f^3$  deste mesmo ião. Sendo o comprimento de onda de emissão de 189 nm.

A presença de neodímio na fibra em análise foi comprovada por microscopia electrónica de varrimento, mais concretamente utilizando EDS, Figura 6.5, e pela absorção óptica através das transições identificadas como sendo do neodímio, Figura 6.9. Tendo-se verificado que os máximos de intensidade obtidos nas análises de difracção de raios X, Figura 6.7, e de espectroscopia Raman, Figura 6.8, correspondem à mulite.

Será necessário um estudo mais aprofundado da viabilidade da utilização da mulite como matriz de um cintilador, aproveitando a sua morfologia, em particular o carácter colunar dos grãos e a sua orientação preferencial, e como tal a capacidade de confinar a radiação para o detector em imagiologia médica. A dopagem com outras terras raras deve ser explorada, pois permite aumentar a intensidade da luz emitida [60] e [61]. Em alguns casos, a presença destes dopantes traz benefícios adicionais, como a redução do dano por radiação [62].

## CAPÍTULO 7 - GERMANATO DE BISMUTO

---

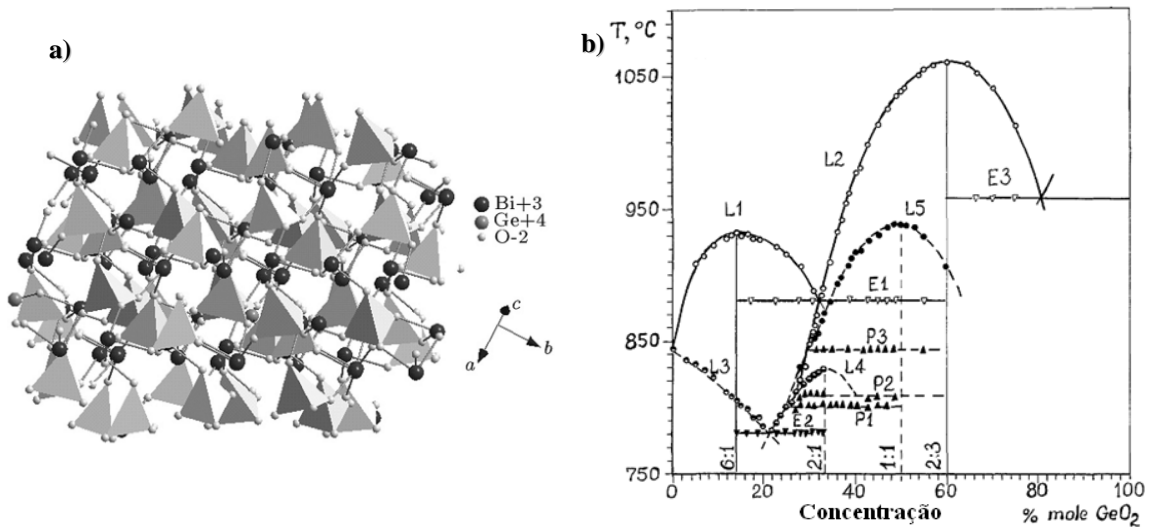
### 7.1. Introdução

Monocristais de germanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , BGO) foram crescidos pela primeira vez por Nitsche em 1965 [63]. Este usou uma técnica que não necessitava de cadinho pois o germanato de bismuto reagia com a platina. Fibras de cristais de BGO com 4 a 5 mm de diâmetro e comprimentos de 10 a 12 mm foram crescidos com sucesso. Estes apresentavam um tom amarelado e eram monocristais. Em 1973, Webber e Monchamp cresceram BGO por Czochralski com uma atmosfera de ar, de forma a suprimir a corrosão do cadinho de platina, com velocidades de crescimento e rotação de 3 a 4 mm/h e 20 rpm, respectivamente. Os cristais obtidos eram incolores, não sendo necessário tratamento térmico [13]. Estes autores também mostraram que o BGO podia ser utilizado como matriz hospedeira de terras raras e para iões activadores do grupo do ferro, assim como, como material cintilador. Em 1984, Schmid et al. cresceram cristais de BGO pelo método de permuta de calor (HEM, *Heat Exchanger Method*) [64]. Comparando o método de crescimento utilizado com o método de Czochralski, verificaram que os cristais eram transparentes e livres de deslocações e que a variação na estequiometria do fundido era menor nos cristais crescidos por HEM do que nos crescidos por Czochralski. Neste último método, a superfície do fundido tinha um gradiente de temperatura local e, portanto, segundas fases podiam ser encontradas no cristal crescido, as quais não se encontraram nos cristais crescidos por HEM. Em 1985 Van Hoof et al. caracterizaram cristais crescidos pelo método de Bridgman através de difracção de raios X e técnicas topográficas tendo concluído que estes eram livres deslocações excepto nas camadas exteriores [64]. Os cristais crescidos por Czochralski apresentam uma densidade de deslocações cem vezes maior. Allegretti et al. em 1989 também verificaram que os cristais de BGO crescidos por Bridgman apresentam menor densidade de deslocações que os crescidos por Czochralski [64]. Em 1988 Smet et al. descobriram que o tom amarelado se deve à alteração na estequiometria e à presença de impurezas [64]. Em 1987 Ivleta et al. cresceram BGO pela técnica de Stepanov, mas a qualidade destes cristais não era suficientemente elevada para aplicações em dispositivos [64]. Em 1991 Martin et al. cresceram BGO por Czochralski utilizando um cadinho de platina, numa atmosfera de ar, com uma velocidade de crescimento de 2,5 a 3 mm/h e velocidades de rotação de 30 a 86 mm/h [65]. Estes cristais apresentavam um tom amarelado. Compararam o BGO crescido com um outro transparente, dopado com alumínio (5 % molar), e verificaram que o alumínio compensa electronicamente o centro do dador profundo responsável pela coloração amarela nos cristais não dopados. Em 2001 foram crescidos monocristais de BGO por Czochralski de baixo gradiente térmico (LTG Cz, *Low Thermal Gradient Czochralski*) [66]. Em 2007 Santana et al. estudaram a possibilidade de utilizar cerâmicos de  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  puro e dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  em dispositivos de detecção de radiação [67]. O  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  com uma única fase puro e contendo 1% de dopantes  $\text{Nd}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$  foi produzido através de reacções de estado sólido.

O germanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ou BGO) é um material sintético com uma estrutura cúbica contendo quatro moléculas por célula unitária, Figura 7.1. Possui uma estrutura cristalina complexa, onde cada ião  $\text{Bi}^{3+}$  é coordenado por seis iões de oxigénio arranjados num octaedro fortemente distorcido  $[\text{Bi}_3\text{O}_4]^+$  e cada ião  $\text{Ge}^{4+}$  é rodeado por quatro iões de oxigénio arranjados num tetraedro  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  [68]. O BGO apresenta características interessantes, como as suas propriedades electro-óptica, electro-mecânica e de cintilador. Com o seu elevado poder de paragem, elevada eficiência de cintilação e o facto de não ser higroscópico, o cristal BGO é um



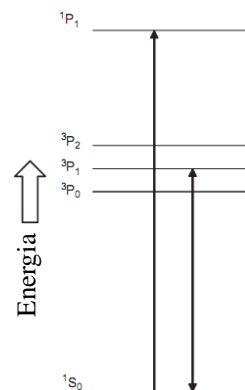
bom material cintilador e encontrou um elevado número de aplicações na física das altas energias, física nuclear, física espacial, prospecção geológica e outras indústrias. Tem sido usado, também, em sistemas de diagnóstico de medicina nuclear, particularmente em PET como um material cintilador para detectar pares de fótons de 511 keV produzidos por aniquilação. Boa resolução energética e dureza de radiação do BGO são necessárias para o PET [69]. Apresenta ainda elevada eficiência luminosa, cerca de  $9 \times 10^3$  fótons/MeV, mas a sua elevada densidade ( $7,1 \text{ g/cm}^3$ ) e elevado número atômico é que o tornam num material com um elevado poder de paragem. Frequentemente, o pó de germanato de bismuto é sintetizado através de reacções do estado sólido usando  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{GeO}_2$  como materiais precursores. Os inconvenientes no uso de monocristais de BGO estão relacionados com o elevado custo de produção e tamanho limitado [70]. Outra desvantagem do BGO é a janela de coincidência temporal relativamente elevada (12-20 nsec) e o seu elevado tempo de decaimento (300 nsec) [71].



**Figura 7.1:** a) Projecção do cristal de BGO na face (211) [72]; b) Diagrama de fases do sistema binário  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  [73].

Os cristais de BGO são transparentes desde os 350 nm aos 4  $\mu\text{m}$ , o que sugere que as suas propriedades ópticas na região espectral dos 800 aos 1500 nm devem ser relativamente estáveis com a temperatura [74]. O coeficiente de expansão térmica do cristal BGO é de  $6,3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  no intervalo dos 15 aos 125  $^\circ\text{C}$  [74], sendo a sua temperatura de fusão de 1050  $^\circ\text{C}$ . Quando expostos a radiação de partículas de elevada energia ou outras fontes como raios gama ou raios X, os cristais de BGO vão emitir uma luz verde fluorescente com um comprimento de onda máximo de 480 nm [74]. Neste material, o ião  $\text{Bi}^{3+}$  é o centro de luminescência intrínseco [3]. A luminescência do  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  corresponde à transição  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  do  $\text{Bi}^{3+}$ , sendo as transições electrónicas possíveis apresentadas na Figura 7.2 [75].

Sendo o método de Czochralski o mais utilizado para crescer cristais de BGO, este trabalho apresenta como inovação o crescimento deste material pela técnica de LFZ, uma vez que na pesquisa bibliográfica



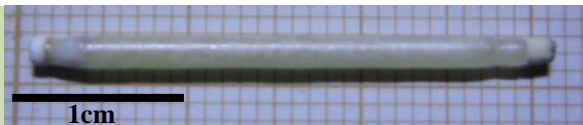
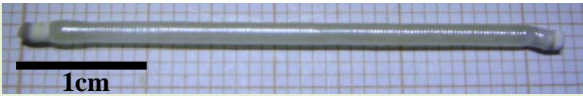
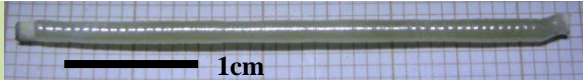

**Figura 7.2:** Esquema dos níveis de energia do  $\text{Bi}^{3+}$  e possíveis transições electrónicas [75].

efectuada não se encontrou nenhuma referência em que o BGO tenha sido crescido por LFZ. Esta técnica, quando comparada com o método de Czochralski, apresenta as seguintes vantagens: i) não necessita de cadinho e como tal diminui-se a contaminação da fibra crescida; ii) permite fundir apenas uma pequena zona do material com recurso a uma fonte de calor (laser, lâmpada de halogéneo ou mercúrio), podendo o aquecimento ser também feito por indução e iii) permite controlar a distribuição das impurezas ou solutos em materiais cristalinos, uma vez que a região fundida se move através do material sólido, facilitando a distribuição controlada dos elementos durante o crescimento. O produto final obtido por LFZ é denso e homogéneo.

## 7.2. Crescimento de fibras de BGO

Em relação ao germanato de bismuto, os precursores foram produzidos a partir de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 99,9 % da ALDRICH®) e óxido de germânio ( $\text{GeO}_2$ , 99,998% da ALDRICH®). O aglomerador utilizado foi o *Polyvinyl alcohol, fully hydrolized* da MERCK®. Os parâmetros utilizados e as fotografias das fibras crescidas são apresentados na Tabela 7.1. As fibras de BGO foram crescidas a quatro velocidades diferentes, sendo a velocidade de alimentação 2,5 vezes maior para a fibra de 5 mm/h e 2 vezes maior para as restantes fibras. Esta alteração da velocidade de alimentação foi necessária para garantir um crescimento estável tendo dado origem a uma fibra crescida mais lentamente de maior diâmetro, como se pode ver na respectiva fotografia. As rotações das hastes de alimentação e semente foram de 5 e 4 rpm, respectivamente. As fibras foram crescidas no sentido descendente. Através das imagens das fibras apresentadas na Tabela 7.1 pode-se observar que estas apresentam um tom amarelado.

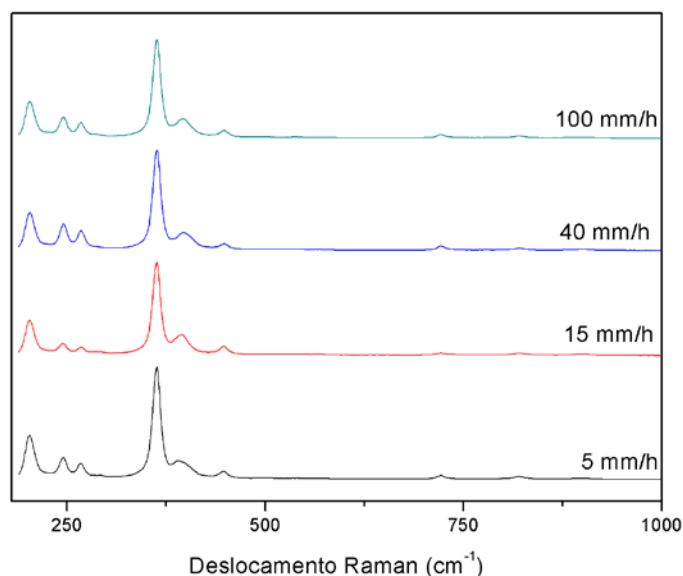
**Tabela 7.1:** Velocidade de crescimento das fibras de BGO e respectiva fotografia.

Velocidade de crescimento (mm/h)	Imagem da fibra
5	
15	
40	
100	

## 7.3. Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman das fibras de BGO crescidas às diferentes velocidades são apresentados na Figura 7.3, não se observando alterações significativas com o aumento da velocidade de crescimento, nem na posição dos máximos nem na sua intensidade relativa. Os valores obtidos experimentalmente são comparados com os valores teóricos na Tabela 7.2, podendo-se observar que todos os máximos de intensidade obtidos nas fibras de BGO crescidas por LFZ de estão de acordo com os apresentados na bibliografia [72]. Este resultado permitiu

corroborar a presença da fase pretendida,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , em todas as fibras crescidas, bem como a qualidade cristalina dos cristais.



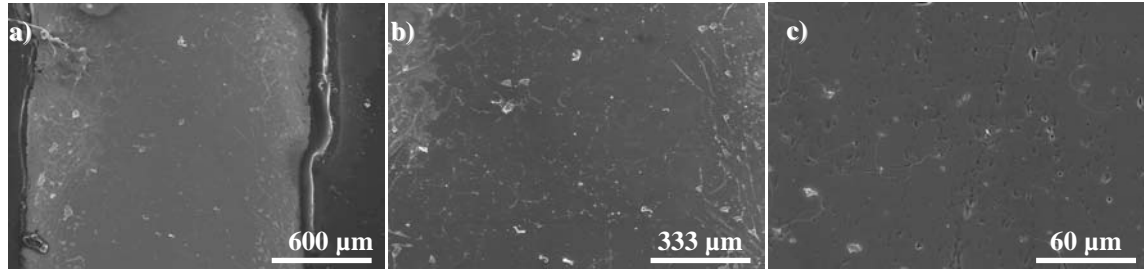
**Figura 7.3:** Espectro de Raman das fibras de BGO crescidas a diferentes velocidades.

**Tabela 7.2:** Deslocamentos Raman observados para as fibras de BGO crescidas a diferentes velocidades e respectivos modos de vibração.

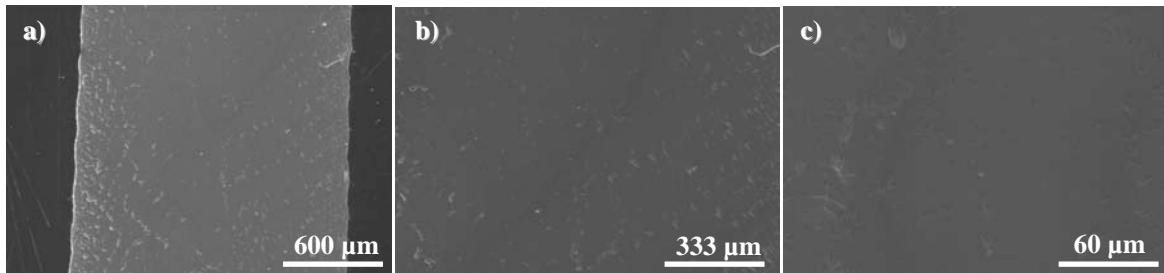
Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )					Modo de vibração
Obtido Experimentalmente				Teórico [72]	
5 mm/h	15 mm/h	40 mm/h	100 mm/h		
203	202	203	203	197	Vibração da ligação Ge-O
245	246	246	246	239	Vibração GeO <sub>4</sub>
268	267	268	268	263	Flexão das ligações Bi-O-Bi e O-Bi-O
363	363	363	363	357	Rotação GeO <sub>4</sub>
391	395	397	396	396	Flexão da ligação O-Ge-O
447	448	448	448	440	-
721	721	721	721	717	Alongamento da ligação Ge-O
819	820	822	821	817	-

#### 7.4. Microscopia electrónica de varrimento

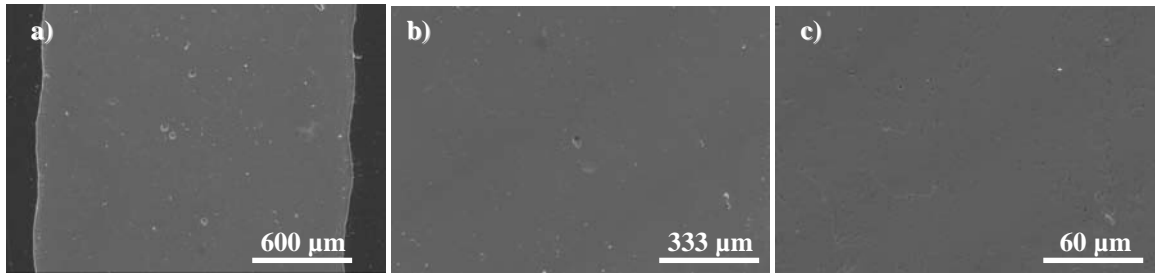
As fotomicrografias das fibras de BGO crescidas às diferentes velocidades são apresentadas da Figura 7.4 à Figura 7.7. A observação da secção longitudinal das fibras ao microscópio permitiu constatar a presença de uma única fase, uma vez que por contraste de número atómico não foi detectada a presença de fases secundárias. Numa análise de SEM mais detalhada das superfícies longitudinais das fibras polidas não são muito perceptíveis os limites de grão. Contudo, as imagens de maior ampliação revelam a presença de imperfeições na superfície da amostra em todas as fibras independentemente da velocidade de crescimento. Em relação à análise química efectuada por EDS, Figura 7.8, verificou-se a presença de germânio e bismuto em todas as fibras, em quantidades aproximadamente iguais de fibra para fibra, cerca de 42 % e 58 % de Ge e Bi, respectivamente.



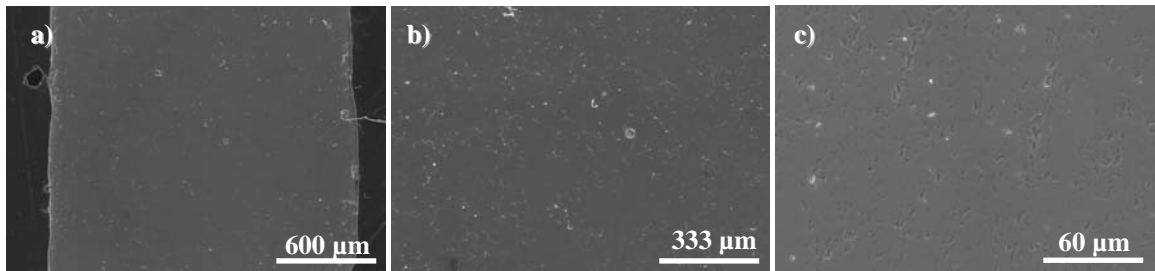
**Figura 7.4:** Fotomicrografia da fibra de BGO crescida a 5 mm/h, ampliada: a) 50 vezes; b) 90 vezes; c) 500 vezes.



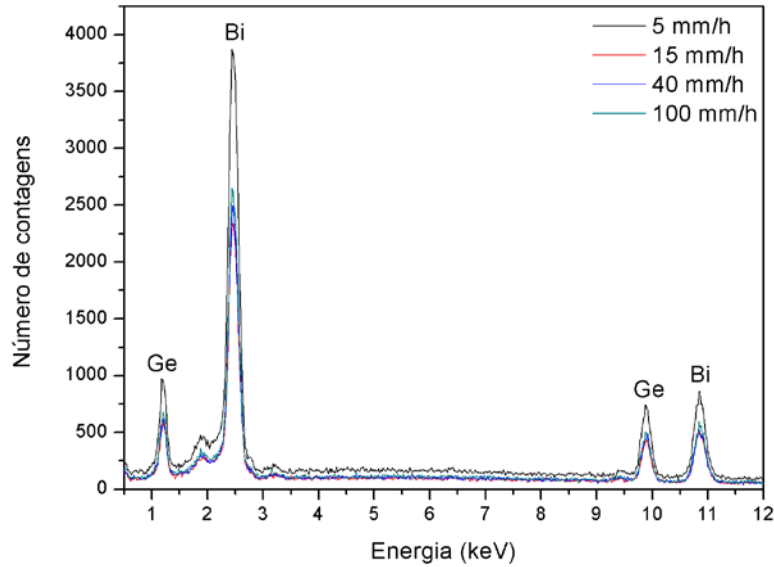
**Figura 7.5:** Fotomicrografia da fibra de BGO crescida a 15 mm/h, ampliada: a) 50 vezes; b) 90 vezes; c) 500 vezes.



**Figura 7.6:** Fotomicrografia da fibra de BGO crescida a 40 mm/h, ampliada: a) 50 vezes; b) 90 vezes; c) 500 vezes.



**Figura 7.7:** Fotomicrografia da fibra de BGO crescida a 100 mm/h, ampliada: a) 50 vezes; b) 90 vezes; c) 500 vezes.



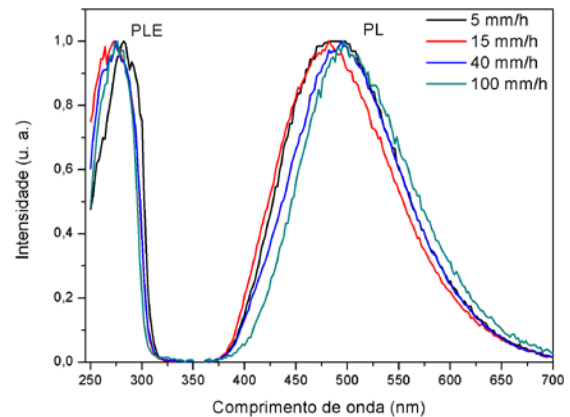
**Figura 7.8:** Espectro de EDS obtidos para as fibras de BGO crescidas a diferentes velocidades.

### 7.5. Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência de excitação (PLE) e emissão (PL), obtidos à temperatura ambiente, das fibras de BGO crescidas a 5, 15, 40 e 100 mm/h são apresentados na Figura 7.9. Os comprimentos de onda utilizados para PLE e PL foram de 480 e 290 nm, respectivamente. O espectro obtido mostra que ao excitar o BGO com radiação ultravioleta de 290 nm a sua emissão corresponde a uma banda larga na zona do azul/verde, o que está de acordo com o mencionado na literatura [69]. Esta energia de excitação é inferior à energia de hiato do BGO (260 nm, 4,8 eV) [67], como tal, corresponde a defeitos com níveis dentro do hiato energético do BGO. Estes defeitos situados no hiato do BGO estão na origem da sua emissão.

Através de ajustes a gaussianas obtiveram-se os comprimentos de onda correspondentes ao máximo de intensidade dos espectros de PL de cada fibra, verificando-se que estes se encontram entre os 489 e os 509 nm. As larguras a meia altura destas bandas de emissão variam entre 630 e 710 meV. Os quadrados dos coeficientes de correlação do ajuste gaussiano realizado estão entre 0,99831 e 0,99909.

A primeira configuração excitada do bismuto trivalente é  $6s6p$ . As únicas transições permitidas entre o estado fundamental  $^1S_0$  e os estados excitados  $^3P_{0,1,2}$  e  $^1P_1$  no esquema de acoplamento intermédio são  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  e  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ . O espectro de absorção óptica de materiais activados com  $\text{Bi}^{3+}$ , geralmente, consiste em duas bandas que correspondem a estas transições. Os dois máximos de intensidade do espectro de excitação do BGO a 290 e 250 nm são, contudo, atribuídos às transições  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  e  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ , respectivamente [13].



**Figura 7.9:** a) Espectros de fotoluminescência e excitação (PLE) e emissão (PL) das quatro fibras de BGO.

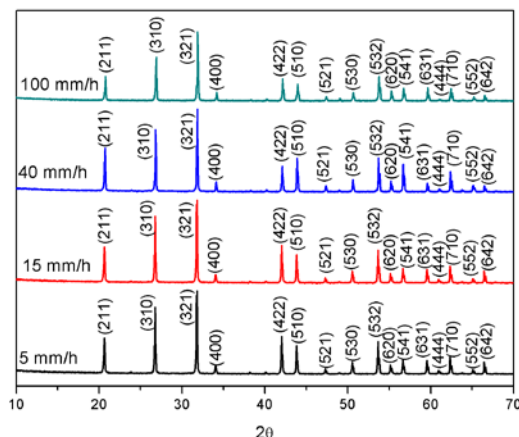
O estado  $^3P_0$  é o menor estado excitado do  $Bi^{3+}$ , contudo, a emissão  $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$  é proibida [13]. A fluorescência observada do  $Bi^{3+}$  tem origem da população térmica de  $^3P_1$  ou transições  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  [13].

Resumindo, a transição observada no espectro de PLE corresponde a  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  e a transição observada no espectro de PL é a transição  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  do ião  $Bi^{3+}$ .

Estes resultados preliminares indicam que podem ocorrer diferentes mecanismos de emissão e excitação, pelo que serão necessários mais estudos para consolidar este estudo.

## 7.6. Difrração de Raios X

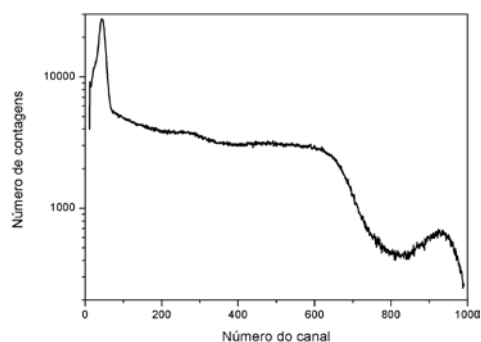
Os espectros de difração de raios X das fibras de BGO crescidas a diferentes velocidades são apresentados na Figura 7.10. Analisando o difractograma de raios X observa-se que todas as fibras apresentam o mesmo máximo de intensidade, aos  $31,88^\circ$ . Comparando-se os restantes máximos observa-se uma ligeira variação na sua intensidade de fibra para fibra. De realçar que a posição do máximo de intensidade é igual em todas as fibras, diferindo apenas a intensidade. A indexação dos espectros recorrendo à base de dados JCPDS revela a presença de uma única fase cristalina, o germanato de bismuto  $(GeO_4)_3Bi_4$ , em todas as fibras. Os parâmetros de rede obtidos para a fase  $Bi_4Ge_3O_{12}$  para as fibras crescidas a 5, 40 e 100 mm/h foram:  $a = 9,123 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,123 \text{ \AA}$  e  $c = 9,123 \text{ \AA}$ , ficha 04-012-7983 da JCPDS. Para esta mesma fase a fibra crescida a 15 mm/h apresentou diferentes parâmetros de rede,  $a = 9,118 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,118 \text{ \AA}$  e  $c = 9,118 \text{ \AA}$ , ficha 04-008-4804 da JCPDS. Confirmando-se assim a estrutura cúbica do BGO.



**Figura 7.10:** Difractograma das fibras de BGO e respectiva indexação.

## 7.7. Cintilação

O espectro do YAP é apresentado na Figura 7.11, onde se pode observar o máximo de absorção no canal 923. Colocando as fibras na horizontal, Figura 7.12 a), os resultados mostram que a fibra que tem maior emissão de fótons por unidade de energia incidente é a de 5 mm/h, observando-se uma tendência para uma diminuição do número de fótons emitidos por unidade de energia com o aumento da velocidade, Figura 7.12 b), até um certo ponto onde se observa uma saturação. Na Figura 7.13 apresenta-se o espectro correspondente à situação em que as fibras são colocadas na vertical, observando-se essencialmente a mesma tendência, mas com a fibra crescida a menor velocidade a apresentar um número de fótons emitidos francamente superior. Relacionando o número de fótons emitidos por unidade de energia (rendimento de cintilação) do YAP com o canal correspondente a este é possível determinar o rendimento de cintilação de cada

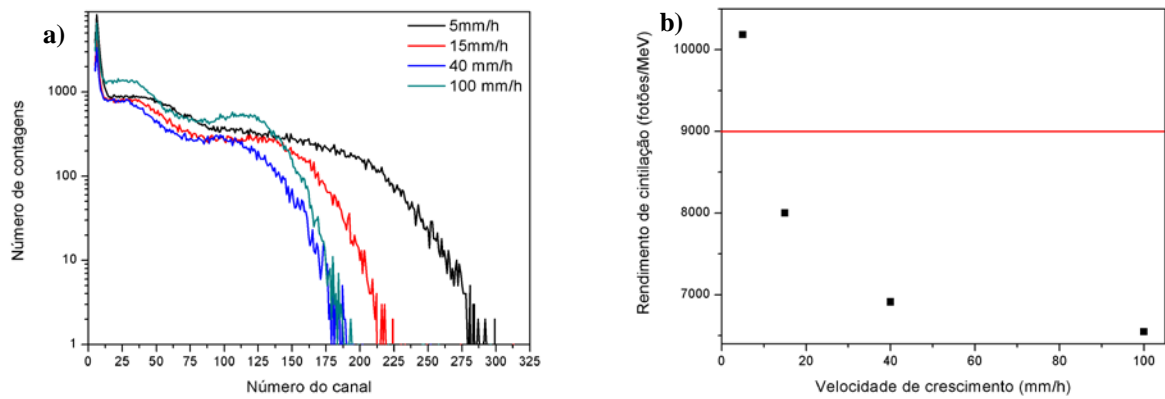


**Figura 7.11:** Espectro de cintilação obtido utilizando o YAP.

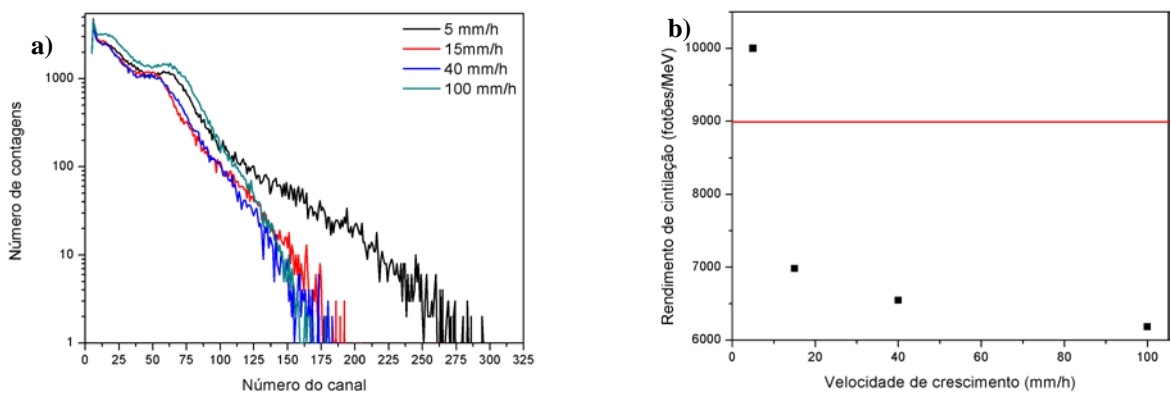


uma das fibras. O YAP apresenta um rendimento de cintilação de 18000 fotões/MeV, correspondente ao canal 990 do espectro de cintilação, Figura 7.11. É necessário ter em consideração o facto de o YAP possuir uma fina camada de alumínio a revesti-lo de forma a reflectir os fotões que vão no sentido oposto ao detector. Como tal, multiplicou-se o rendimento de cintilação das fibras de BGO por 2. Assim sendo, as fibras crescidas a 5, 15, 40 e 100 mm/h apresentam, respectivamente, rendimentos de cintilação de cerca de 10182, 8000, 6909 e 6545 fotões/MeV, para as fibras colocadas na horizontal e 10000, 6982, 6545 e 6182 fotões/MeV, para as fibras colocadas na vertical.

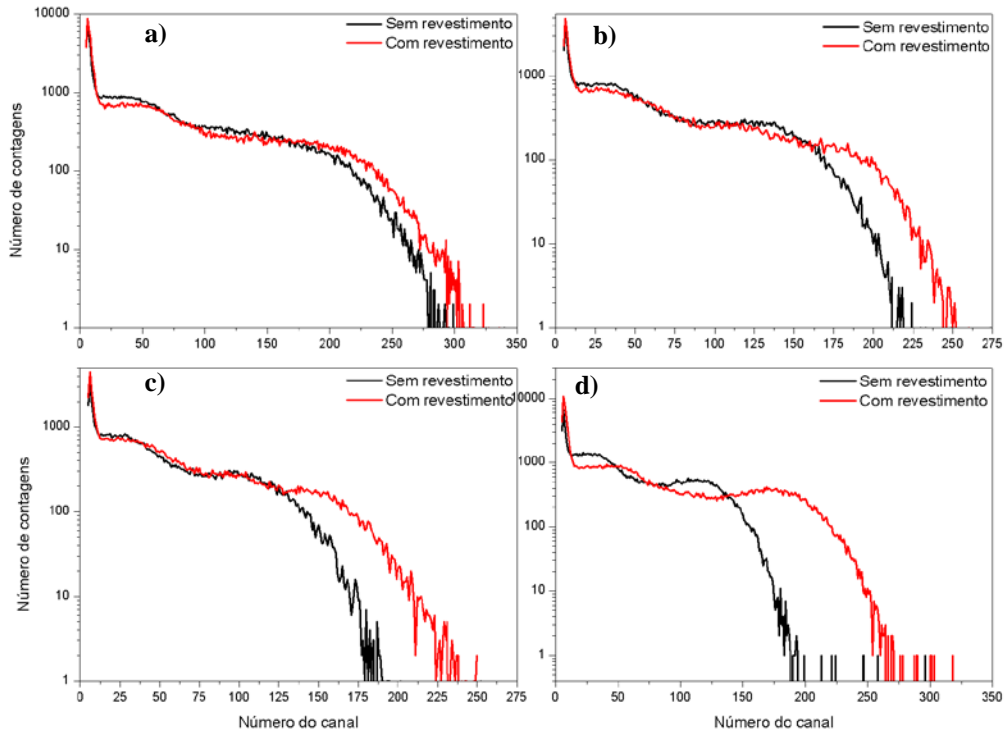
No estudo efectuado sobre o efeito do revestimento das fibras crescidas à mesma velocidade colocadas na horizontal, Figura 7.14, e na vertical, Figura 7.15, verificou-se que nas fibras colocadas na horizontal o revestimento faz com que o número de fotões emitidos por unidade de energia incidente aumente, enquanto nas fibras colocadas na vertical se verifica o oposto, ou seja, o revestimento faz diminuir o número de fotões emitidos por unidade de energia incidente. Este resultado é independente da velocidade de crescimento das fibras.



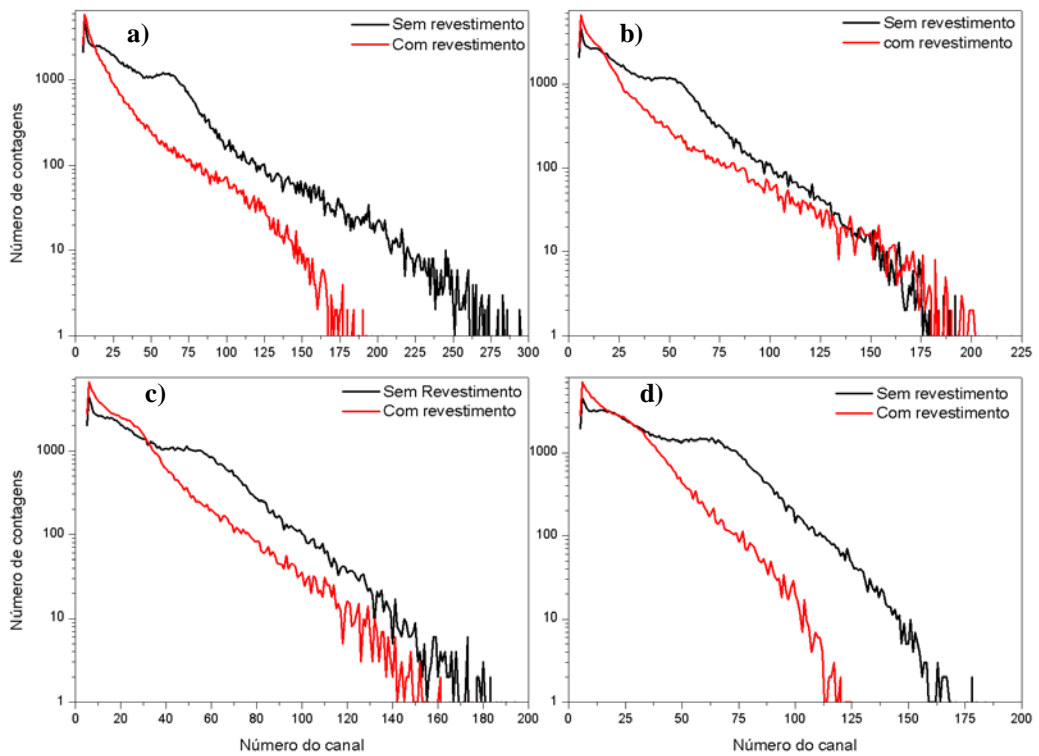
**Figura 7.12:** a) Espectros de cintilação das fibras crescidas a diferentes velocidades colocadas na horizontal; b) Variação do rendimento de cintilação em função da velocidade de crescimento. A linha a vermelho corresponde ao valor teórico encontrado na literatura.



**Figura 7.13:** a) Espectros de cintilação das fibras crescidas a diferentes velocidades colocadas na horizontal; b) Variação do rendimento de cintilação em função da velocidade de crescimento. A linha a vermelho corresponde ao valor teórico encontrado na literatura.



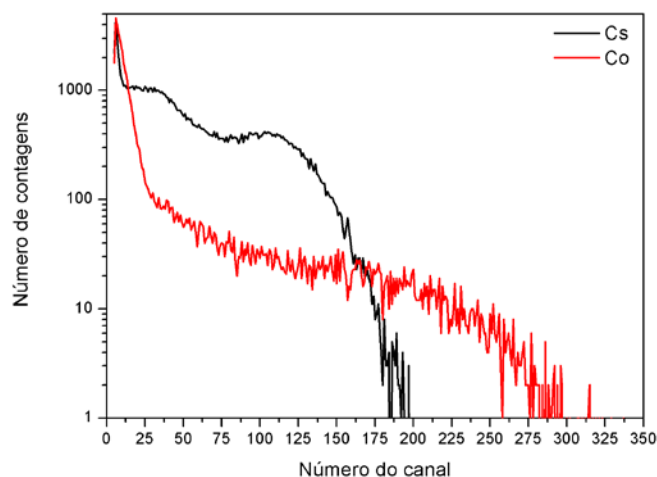
**Figura 7.14:** Espectros de cintilação das fibras, colocadas na horizontal, crescidas a: a) 5 mm/h; b) 15 mm/h; c) 40 mm/h; d) 100 mm/h.



**Figura 7.15:** Espectros de cintilação das fibras, colocadas na vertical, crescidas a: a) 5 mm/h; b) 15 mm/h; c) 40 mm/h; d) 100 mm/h.

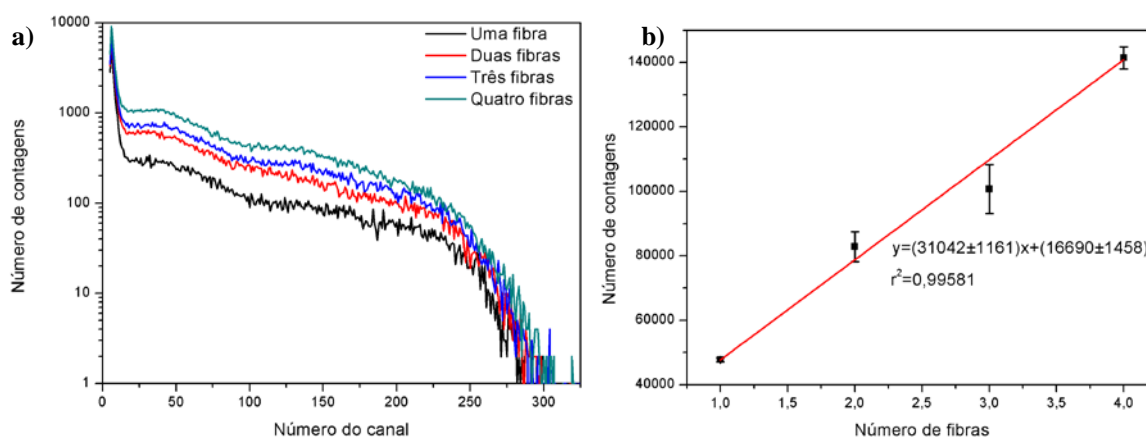


Estudou-se ainda a utilização de diferentes fontes de radiação,  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ , para uma mesma fibra, Figura 7.16. As energias dos raios gama emitidos por estas fontes são de 661,6 e 1170 keV, respectivamente para as fontes radioactivas de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ . Como tal, seria de esperar uma relação de 1,77 e a que se observa é de 1,63.



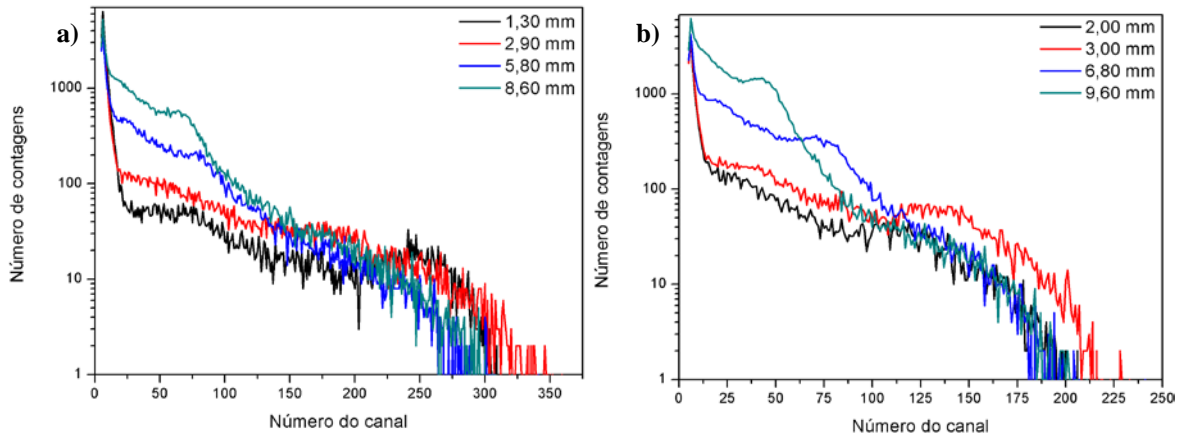
**Figura 7.16:** Espectros de cintilação da fibra crescida a 100 mm/h, colocada na horizontal, utilizando uma fonte de Cs e uma de Co.

De seguida, estudou-se a variação do número total de contagens em função do número de fibras colocadas antes do detector. Este estudo foi efectuado com as fibras colocadas na horizontal, Figura 7.17, tendo-se verificado um aumento linear do rendimento de cintilação com o número de fibras. O quadrado do coeficiente de correlação do ajuste foi de 0,99581.

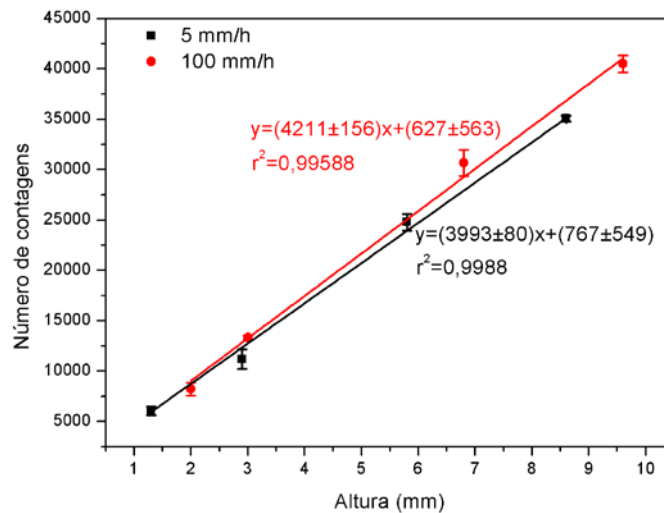


**Figura 7.17:** Espectros de cintilação obtidos com diferentes números de fibras de 5 mm/h, colocadas na horizontal.

Por último, efectuou-se um estudo da variação do número total de contagens em função da altura da fibra colocada na vertical. Este estudo foi realizado para as fibras crescidas a 5 mm/h e 100 mm/h, Figura 7.18, tendo-se verificado um aumento linear do rendimento de cintilação com o aumento da altura da fibra, Figura 7.19, independentemente da velocidade de crescimento das fibras. Os quadrados dos coeficientes de correlação obtidos são de 0,9988 e 0,99588, para as fibras crescidas a de 5 e 100 mm/h, respectivamente.



**Figura 7.18:** Variação do número de contagens em função da altura das fibras colocadas na vertical: a) 5 mm/h; b) 100 mm/h.



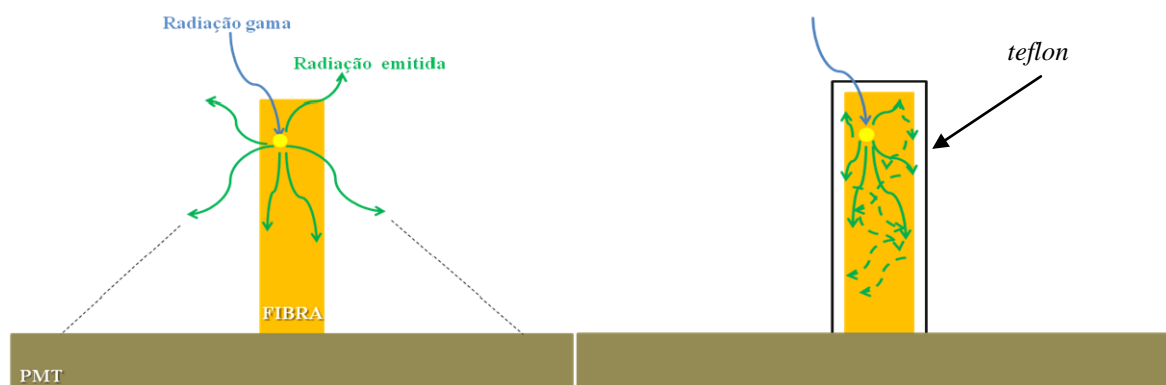
**Figura 7.19:** Linearização da variação do rendimento de cintilação em função da altura das fibras.

## 7.8. Discussão

No presente trabalho a técnica de fusão de zona com laser foi ainda explorada para crescer cristais de BGO, os quais, de acordo com a literatura, foram já crescidos por diversas técnicas mas não por esta. O crescimento de cristais de BGO por LFZ revelou-se eficaz, uma vez que foi possível obter fibras de boa qualidade para todas as velocidades de crescimento testadas, Tabela 7.1. As condições de crescimento utilizadas permitiram desenvolver materiais monofásicos, como foi verificado por difracção de raios X, Figura 7.10, microscopia electrónica de varrimento, Figura 7.4-7.8, e espectroscopia Raman, Figura 7.3. Contudo, as fibras obtidas não apresentam um crescimento colunar, uma vez que nas fotomicrografias de SEM não são bem visíveis os limites fronteiras de grão. Macroscopicamente, o efeito da velocidade de crescimento revelou-se sobretudo no grau de transparência das fibras o qual aumenta com a diminuição da velocidade, Tabela 7.1. Crescimentos a velocidades mais lentas dão origem a velocidades de cristalização também mais lentas, o que conduz ao desenvolvimento de cristais mais perfeitos, pois há tempo para o rearranjo atómico ocorrer.

A fibra crescida a menor velocidade, 5 mm/h, é a que apresenta maior rendimento de cintilação o que se deve possivelmente à melhor qualidade cristalina e maior transparência ao comprimento de onda da radiação que emite, fazendo chegar fótons de maior energia ao detector. A diminuição do rendimento de cintilação com o aumento da velocidade de crescimento, Figura 7.12 e Figura 7.13, deve-se à diminuição da transparência das fibras, a qual poderá estar associada a uma menor qualidade cristalina como consequência do crescimento mais rápido, como acontece noutros sistemas [76].

A análise dos resultados de cintilação, mostra que o rendimento da fibra crescida a 5 mm/h ( $\sim 10000$  fótons/MeV) é superior ao valor teórico do BGO (9000 fótons/MeV). Este resultado pode dever-se ao facto de se ter entrado em consideração com o revestimento do YAP e como tal se ter duplicado o rendimento de cintilação do BGO de forma a compensar o revestimento metálico do YAP. De facto esta aproximação pode não ser a melhor no caso em que os cristais são colocados na horizontal, podendo acontecer que alguns fótons que sejam emitidos no sentido oposto ao PMT possam ser reflectidos e ainda ser detectados. De facto, o estudo realizado sobre o efeito do revestimento das fibras na cintilação revelou que o rendimento depende significativamente da posição da fibra. Os resultados obtidos mostraram uma diminuição do rendimento de cintilação quando a fibra é colocada na vertical com revestimento de *teflon*, Figura 7.15. Este efeito foi observado em todas as fibras independentemente da velocidade de crescimento. Este resultado pode dever-se ao facto de ao serem reflectidos no revestimento os fótons terem de percorrer um caminho maior para chegarem ao fotomultiplicador do que se fossem directamente através do ar. Aquele caminho é percorrido dentro do cristal onde estes são parcialmente absorvidos. A Figura 7.20, é um esquema onde se pretende ilustrar este efeito, ou seja a maior absorção no material do que no ar.



**Figura 7.20:** Esquema representativo do efeito do revestimento de *teflon* no rendimento de cintilação nas fibras de BGO colocadas na vertical.

O estudo efectuado mostrou que é possível aumentar o rendimento de cintilação se se revestirem as fibras colocadas na horizontal com *teflon*, Figura 7.14. Apesar dos fótons reflectidos também poderem ser absorvidos, quando a fibra está na horizontal, os fótons têm de percorrer um caminho mais curto para chegarem ao tubo fotomultiplicador, como tal a absorção é menor, aumentando-se assim o número de fótons que atingem o PMT. O número de fótons que são emitidos segundo um ângulo sólido e que atingem o detector através do ar também é muito menor, Figura 7.21.

No estudo da variação do número total de contagens em função da altura da fibra na vertical verifica-se uma relação de linearidade, ou seja, a altura da fibra não influencia a sua transparência. Como tal, conclui-se que como os parâmetros de crescimento são constantes, o facto de uma fibra ser mais comprida não influencia as suas propriedades ópticas. Assim sendo, haverá uma proporcionalidade directa entre o comprimento da fibra e os fotões que atingem o PMT. Uma fibra mais comprida faz com que o volume de interacção seja maior e como tal aconteçam mais eventos. Deste modo, o número de eventos é directamente proporcional ao comprimento da fibra. Para um comprimento muito elevado, espera-se que esta proporcionalidade não se verifique, pois se a fibra for muito comprida, alguns eventos não serão detectados devido ao ângulo sólido formado pela fibra e pelo detector.

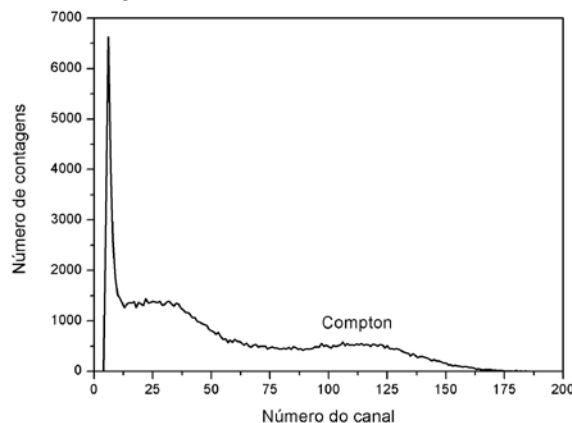


**Figura 7.21:** Esquema representativo do efeito do revestimento de *teflon* no rendimento de cintilação nas fibras de BGO colocadas na horizontal.

Ao estudar a variação do número total de contagens em função do número de fibras verifica-se uma linearidade, como seria de esperar, pois o material e a velocidade de crescimento são os mesmos. Ou seja, ao aumentar o número de fibras colocadas na horizontal, aumenta-se o volume de absorção e como tal, o número de eventos. Como as fibras são colocadas na horizontal, umas ao lado das outras, o ângulo sólido com o detector será pequeno.

De forma a aumentar o rendimento de cintilação poder-se-á dopar o BGO com alumínio, uma vez que este aumenta a transparência do BGO. Pois o alumínio compensa electronicamente o centro do dador profundo responsável pela coloração amarela nos cristais de BGO não dopados [65].

Através do espectro de cintilação da fibra de BGO crescida a 100 mm/h verificou-se que a interacção registada é essencialmente Compton devido ao reduzido volume da amostra, daí o pico de absorção total não ser visível, Figura 7.22.



**Figura 7.22:** Espectro de cintilação da fibra de BGO crescida a 100 mm/h e indicação do máximo de dispersão de Compton.

## CAPÍTULO 8 - ORTOSSILICATO DE LUTÉCIO

### 8.1. Introdução

Existe um grande interesse actualmente em silicatos dopados com cério,  $\text{Ce}^{3+}$ , para potenciais aplicações no campo da cintilação. A transição radiactiva do  $\text{Ce}^{3+}$  ( $5d \rightarrow 4f$ ) leva a uma emissão rápida e intensa. Os silicatos dopados com  $\text{Ce}^{3+}$  preenchem os requerimentos para cintiladores de detecção radiação gama, ou seja, elevada densidade, elevado número atómico efectivo, elevado rendimento de cintilação e baixo tempo de decaimento [77].

Materiais à base de lutécio dopados com  $\text{Ce}^{3+}$  apresentam boas propriedades para imagiologia médica nuclear. O ortossilicato de lutécio, mais conhecido como LSO ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  ou  $\text{LSO}:\text{Ce}$ ), foi proposto por Melcher *et al.* em 1992 e teve uma rápida evolução devido ao seu elevado rendimento de cintilação (25000 fotões/MeV), elevada densidade ( $7,4 \text{ g/cm}^3$ ) e baixo tempo de decaimento (40 ns) tornando-se um cintilador muito promissor para PET [4].

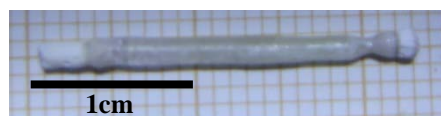
As suas propriedades e o seu máximo de emissão de 420 nm, combinam com a maioria dos tubos fotomultiplicadores e, como tal, sugere a potencial aplicação do LSO em espectroscopia de raios gama, em física nuclear, medicina nuclear, entre outros. A aplicação de cintiladores contendo lutécio tem, contudo, duas grandes desvantagens: i) elevado preço devido ao lutécio e ii) a presença do isótopo radioactivo  $^{176}\text{Lu}$  que dá uma taxa de contagem de  $300 \text{ s}^{-1}/\text{cm}^3$ . Para o PET esta última é menos importante tendo em conta o elevado número de fotões gama utilizados nesta modalidade [3].

O LSO é um forte candidato a substituir o BGO em sistemas PET, pois apresenta um maior rendimento de cintilação. A resolução intrínseca de um bloco de LSO a 140 keV deve ser similar ou melhor do que a de um bloco de BGO a 511 keV. Contudo, o desenvolvimento deste cintilador está em progresso. Parece ser muito difícil crescer cristais largos e sem tensões dos quais se possam cortar cristais mais pequenos eficientemente. Além disso, estes cristais largos não são homogéneos quanto à produção de luz e a resolução de energia dos raios gama é baixa [78].

A estrutura do LSO pode ser descrita como unidades tetraédricas iónicas isoladas de  $[\text{SiO}_4]$  sem ligações entre átomos de Si e O no tetraedro  $[\text{OLu}_4]$  distorcido. O tetraedro  $[\text{OLu}_4]$  forma cadeias de partilha superficiais infinitas e tetraedros duplos  $[\text{O}_2\text{Lu}_6]$  ao longo do eixo *c*. As cadeias de partilha superficial estão ligadas aos tetraedros duplos  $[\text{O}_2\text{Lu}_6]$  por unidades isoladas de  $[\text{SiO}_4]$ . Os iões de lutécio ocupam dois locais coordenados com 6 e 7 átomos de oxigénio, respectivamente [79].

### 8.2. Crescimento de fibras de LSO

Os precursores de ortossilicato de lutécio dopado com 1 % de cério foram produzidos a partir de óxido de lutécio ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 99,9 % da SIGMA-ALDRICH®), óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ , 99% da SIGMA-ALDRICH®) e óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ , 99,9% da ALDRICH®). O aglomerador utilizado foi o *Polyvinyl alcohol, fully hydrolized* da MERCK®. As fibras de LSO foram crescidas a duas velocidades diferentes, 5 e 15 mm/h, sendo a velocidade de alimentação 2,3 vezes maior para ambas as fibras. As rotações das hastes de alimentação e semente foram de 5 e 4 rpm, respectivamente. As fibras foram crescidas no sentido descendente.

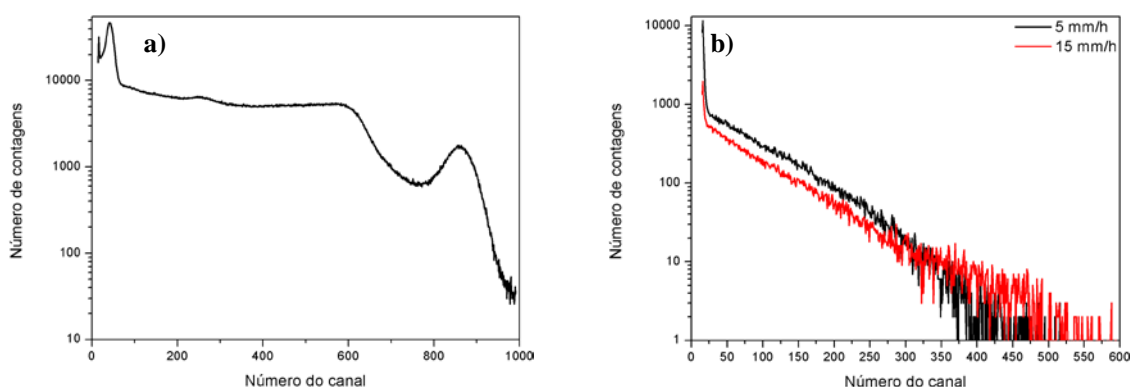


**Figura 8.1:** Imagem de uma fibra de LSO:Ce crescida a 15 mm/h por fusão de zona com laser.

As dificuldades encontradas durante o processo de crescimento conduziram a elevadas perdas de material aquando das diversas tentativas para encontrar as condições ideais de crescimento. Este facto, associado à pouca quantidade de óxido de lutécio disponível no laboratório para a realização deste trabalho, conduziu a um número muito limitado de fibras. Deste modo, não foi possível realizar um estudo tão detalhado como nos sistemas anteriores. Na prática, só foram crescidas e caracterizadas como cintiladores duas fibras de LSO.

### 8.3. Cintilação

O espectro obtido utilizando o YAP é apresentado na Figura 8.2 a), onde se pode observar o máximo de absorção no canal 855. Na Figura 8.2 b) são apresentados os espectros de cintilação das fibras crescidas a diferentes velocidades (5 e 15 mm/h) colocadas na horizontal. O rendimento de cintilação das fibras de LSO foi determinado relacionando o número de fótons emitidos por unidade de energia do YAP com o canal correspondente a este. O YAP apresenta um rendimento de cintilação de 18000 fótons/MeV, correspondente ao canal 987 do espectro de cintilação, Figura 8.2 a). Entrando em consideração com o facto de o YAP possuir uma fina camada de alumínio a revesti-lo de forma a reflectir os fótons que vão no sentido oposto ao detector, obtiveram-se rendimentos de cintilação de 22796 e 24063 fótons/MeV, respectivamente para as fibras crescidas a 5 e 15 mm/h.



**Figura 8.2:** Espectros de cintilação obtidos utilizando uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$ : a) YAP; b) LSO:Ce.

### 8.4. Discussão

As fibras de ortossilicato de lutécio dopado com cério, também foram crescidas com sucesso pela técnica de fusão de zona com laser. As fibras crescidas apresentam várias fissuras e pouca transparência, Figura 8.1, sendo o rendimento de cintilação de 22796 e 24063 fótons/MeV, respectivamente para as fibras crescidas a 5 e 15 mm/h. Estes valores estão próximos do encontrado na literatura, 25000 fótons/MeV [4]. Assim sendo, verifica-se que o LSO tem um rendimento de cintilação cerca de 2 a 3 vezes mais elevado do que o do BGO.

A opção por um dos cintiladores em detrimento do outro vai depender da relação entre o rendimento de cintilação e o custo de cada um. Será necessário assumir um compromisso e verificar se esta diferença entre os rendimentos de cintilação é benéfica para a imagiologia médica ao ponto de compensar o investimento num material muito mais dispendioso a nível financeiro.

Na tentativa de melhorar as propriedades destes cristais, poder-se-á utilizar uma atmosfera de azoto com 1 % de oxigénio pois, segundo H. Farhi et al., possibilita a obtenção de cristais mais uniformes e de diâmetro estável com muito menos fissuras internas [80].

## CAPÍTULO 9 - CONCLUSÃO

---

Com a realização deste trabalho concluiu-se o que é possível crescer pela técnica de fusão de zona com laser fibras de mulite dopadas com neodímio. Através da microscopia electrónica de varrimento verificou-se que as fibras são policristalinas e que os cristais são paralelos ao eixo da fibra, para todas as condições de crescimento, sendo [001] a direcção preferencial de crescimento dos cristais. A espessura dos cristais diminui com o aumento da velocidade de crescimento, o que implica um aumento do número de cristais por fibra. Também se verificou que o neodímio apenas se encontra nas fronteiras de grão, as quais constituem uma segunda fase vítrea e como tal não é possível verificar a presença de neodímio por difracção de raios X. As fibras crescidas são todas monofásicas  $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  com a fórmula química  $\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_{4,8}$ . Por esta técnica de caracterização também foi possível confirmar a estrutura ortorrômbica da mulite. Os espectros Raman confirmaram a natureza cristalina das fibras, tendo em conta a definição das bandas e a concordância com a literatura, e revelaram um carácter fortemente anisotrópico da estrutura da mulite. A absorção óptica confirmou a presença de neodímio nas fibras de mulite, tendo sido identificadas as respectivas transições electrónicas.

As razões para as fibras de mulite dopadas com neodímio não cintilarem podem ser o facto de o neodímio não estar na rede da mulite e sim nas segundas fases presentes nas fronteiras de grão e a baixa densidade da mulite, tornando-a um material com um baixo poder de paragem.

Como trabalho futuro será necessário um estudo mais aprofundado da viabilidade da utilização da mulite como matriz de um cintilador, aproveitando a sua morfologia, em particular o carácter colunar dos grãos e a sua orientação preferencial, e como tal a capacidade de confinar a radiação para o detector em imagiologia médica. Deverá ainda ser objecto de estudo determinar as condições de um tratamento térmico após crescimento com o objectivo de promover a difusão do neodímio para dentro de rede da mulite. A dopagem com outros elementos terras raras deve ser explorada pois possibilita o aumento da intensidade da luz emitida e em alguns casos, a presença destes aditivos traz benefícios adicionais, como a redução do dano por radiação.

Em relação ao BGO concluiu-se que este pode ser crescido facilmente pela técnica de fusão de zona com laser, facto ainda não relatado na literatura. Por difracção de raios X verificou-se a presença de apenas uma única fase cristalina nas fibras crescidas a diferentes velocidades,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , e confirmou-se a estrutura cúbica do BGO. Os espectros de Raman obtidos também estão de acordo com a literatura. A análise de SEM não permitiu observar fronteiras de grão, revelando contudo a presença de defeitos superficiais. A análise de EDS sobre os cristais revelou uma percentagem de Bi e Ge de cerca de 58 e 42 %, respectivamente. Através da espectroscopia de fotoluminescência verificou-se que o BGO ao ser excitado com radiação ultravioleta de comprimento de onda de 290 nm emite radiação luminosa numa banda larga na região do azul/verde. A transição responsável por esta emissão é a transição  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  do ião  $\text{Bi}^{3+}$ .

No estudo da cintilação das fibras de BGO concluiu-se que as fibras crescidas a menor velocidade apresentam maior rendimento de cintilação por serem mais transparentes e mais cristalinas, a fibra crescida a 5 mm/h é a que apresenta melhor rendimento de cintilação (10182 e 10000 fotões/MeV, respectivamente para a fibra colocada na horizontal e na vertical). Também se concluiu que é possível aumentar o rendimento de cintilação das fibras se estas forem revestidas

com *teflon* e colocadas na horizontal. A relação entre o rendimento de cintilação, para uma mesma fibra, utilizando diferentes fontes radioactivas mostrou uma tendência linear.

Como trabalho futuro pode-se dopar o BGO com alumínio para verificar se este fica ainda mais transparente e se, consequentemente, o rendimento de cintilação aumenta. Dada a facilidade em crescer fibras de BGO pela técnica de LFZ dever-se-ia tentar crescer fibras com um diâmetro maior, de forma a aumentar o volume de cintilação do cristal.

O rendimento de cintilação do LSO obtido com as fibras crescidas a 5 e 15 mm/h está próximo do mencionado na literatura, tendo-se verificado que este apresenta um rendimento de cintilação 2 a 3 vezes superior ao do BGO. O elevado preço do LSO impossibilitou o crescimento de mais fibras para que fossem efectuados estudos complementares. Como trabalho futuro poder-se-á tentar crescer fibras de LSO:Ce numa atmosfera controlada de azoto com 1% de oxigénio, pois possibilita a obtenção de cristais mais uniformes de diâmetro estável e sem tantas fissuras, perspectivando-se assim um aumento do rendimento de cintilação.

No futuro, para escolher qual o melhor cintilador para acoplar ao detector terão de ser avaliados vários factores como o rendimento de cintilação, o comprimento de onda de emissão e o custo dos materiais.



## REFERÊNCIAS

- [1] P. Lecoq, M. Schneegans F. De Notaristefani, *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications*. Chamonix, França: Frontieres, 1992.
- [2] William W. Moses, "Current trends in scintillator detectors and materials," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 487, p. 123–128, 2002.
- [3] C. W. E. van Eijk, "Inorganic scintillators in medical imaging," *Physics in Medicine and Biology*, vol. 47, p. R85–R106, April 2002.
- [4] S. Chaoshu L. Bo, "Development of medical scintillator," *Chinese Science Bulletin*, vol. 47, pp. 1057–1063, July 2002.
- [5] Michael F. L'Annunziata, *Radioactivity: Introduction and History*, 1st ed. Oceanside, USA: Elsevier, 2007.
- [6] William W. Moses, "Scintillator Requirements for Medical Imaging," in *International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, 1999.
- [7] J. Langner, "Development of a Parallel Computing Optimized Head Movement Correction Method in Positron Emission Tomography," University of Applied Sciences Dresden and PET center Rossendorf, Dresden, Germany, MSc. thesis 2004.
- [8] Syventävien opintojen laboriotyöt, Detection of gamma radiation, 2000.
- [9] M. Lucas H. A. Smith Jr, *Gamma-Ray Detectors.*, 1987.
- [10] J. H. Correia J. G. Rocha, "A High-Performance Scintillator-Silicon-Well X-Rays Microdetector Based DRIE Techniques," in *The 14th European Conference on Solid-State Transducers*, Copenhagen, Agosto 2000.
- [11] M. J. Weber, "Inorganic scintillators: today and tomorrow," *Journal of Luminescence*, vol. 100, p. 35–45, 2002.
- [12] M. J. Weber, E. Bourret-Courchesne, M. K. Klintenberg S. E. Derenzo, "The quest for the ideal inorganic scintillator," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 505, p. 111–117, 2003.
- [13] R. R. Monchamp M. J. Weber, "Luminescence of Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Spectral and decay properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 5495–5499, December 1973.
- [14] K. Imagawa, "NaI Scintillation Detector," HORIBA, Japan, Technical Reports 2004.
- [15] S. J. Watts, D. C. Imrie, A. K. McKemey, A. G. Holmes-Siedle M. A. H. Chowdhury, "Studies of radiation tolerance and optical absorption bands of CsI(Tl) crystals," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 432, pp. 147–156, 1999.
- [16] M.R.B. Andreetta, A.C. Hernandez E.R.M. Andreetta, "Laser heated pedestal growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GdAlO<sub>3</sub> eutectic fibers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 234, pp. 782–785, 2002.
- [17] M. F. Carrasco, R. F. Silva, J. M. Vieira F. M. Costa, "High Tc Superconducting Fibers Processed by Conventional and Electrical Assisted Laser Floating Zone," *Nova Science Publishers, Inc.*, 2005.
- [18] T. Fukuda P. Rudolph, "Fiber Crystal Growth From the Melt," *Crystal Research and Crystal Technology*, pp. 3–40, 1999.
- [19] M.F. Carrasco, "Supercondutores crescidos por fusão de zona com laser assistida com corrente eléctrica," Universidade de Aveiro, Aveiro, Tese de Doutoramento 2006.
- [20] E. R. M. Andreetta, A. C. Hernandez, R. S. Feigelson M. R. B. Andreetta, "Thermal gradient control at the solid-liquid interface in the laser-heated pedestal growth technique," *Journal of Crystal Growth*, vol. 234, pp. 759–761, 2002.
- [21] D. Fort, J.S. Abell S.M. Koohpayeh, "The optical floating zone technique: A review of experimental procedures with special reference to oxides," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 54, pp. 121–137, 2008.
- [22] T. Watanabe, A. Matsuda T. Fujii, "Single-crystal growth of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+d</sub> (Bi-2223) by TSFZ method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 223, pp. 175–180, 2001.
- [23] M. Schweizer, A. Tegetmeier, K.W. Benz A. Cröll, "Floating-zone growth of GaAs," *Journal of Crystal Growth*, vol. 166, pp. 239–244, 1996.
- [24] C.T. Lin B. Liang, "On the growth of underdoped Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub> single crystals by TSFZ method,"

- Journal of Crystal Growth*, vol. 237-239, pp. 756-761, 2002.
- [25] A. Maljuk, C.T. Lin B. Liang, "Growth of large superconducting  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-y}\text{CuO}_{6+d}$  single crystals by travelling solvent floating zone method," *Physica C*, vol. 361, pp. 156-164, 2001.
  - [26] M. Watanabe, I. Tanaka H. Kojima, "Crystal growth of strontium-substituted barium titanate ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ) by the floating zone method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 155, pp. 70-74, 1995.
  - [27] R.F. Geray, R. Dieckmann, D.G. Park, J.M. Burlitch, D.B. Barber, C.R. Pollock M. Higuchi, "Growth of Cr 4+-rich, chromium-doped forsterite single crystals by the floating zone method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 148, pp. 140-147, 1995.
  - [28] S.A. Markgraf, M. Higuchi, R. Dieckmann T.L. Tsai, "Growth of  $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_{28}\text{TiO}_4$  single crystals by the double pass floating zone method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 169, pp. 764-772, 1996.
  - [29] D. Souptel, A.M. Balbashov P.I. Nabokin, "Floating zone growth of high-quality  $\text{SrTiO}_3$  single crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 250, p. 397-404, 2003.
  - [30] L.N. Rybina, Y.K. Fetisov, V.F. Meshcheryakov, G. Srinivasan A.M. Balbashov, "The floating zone crystal growth of Ni, Co, Ni-Co, Ni-Zn, and Co-Zn ferrosinels under high oxygen pressure," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, p. e733-e738, 2005.
  - [31] K. Kodaira, S. Nakayama M. Higuchi, "Growth of apatite-type neodymium silicate single crystals by the floating-zone method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 207, pp. 298-302, 1999.
  - [32] M. Higuchi, K. Kodaira T. Shonai, "High-speed float zone growth of heavily Nd-doped  $\text{YVO}_4$  single crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, p. 477-482, 2001.
  - [33] Y. Huang, J.Y. Gan, Y.S. Chang K.W. Yeh, "Crystal growth of  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_x\text{Ca}_{3-x})\text{Cu}_2\text{O}_y$  with traveling solvent floating zone method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 268, pp. 108-117, 2004.
  - [34] D. Fort, J.S. Abell S.M. Koohpayeh, "Some observations on the growth of rutile single crystals using the optical floating zone method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 282, pp. 190-198, 2005.
  - [35] B. E. Warren, *X-ray diffraction*. 31 East 2nd Street, Mineola, N. Y. 11501, United States of America: Dover Publications, 1990.
  - [36] C. Landon, B. L. Adams, D. Fullwood J. Kacher, "Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis," *Ultramicroscopy*, vol. 109, pp. 1148-1156, 2009.
  - [37] Ludwig Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Second Edition ed., P. W. Hawkes, Ed. Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 1998.
  - [38] L. Moens P. Vandenabeele, "Introducing students to Raman spectroscopy," *Springer-Verlag*, vol. 385, pp. 209-211, March 2006.
  - [39] Princeton Instruments, *Raman Spectroscopy Basis*, 2010.
  - [40] K. Nakamoto, C.s W. Brown J. R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, Second edition ed.: Elsevier, 2003.
  - [41] G.D. Gilliland, "Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors," *Materials Science and Engineering*, vol. R18, pp. 99-400, 1997.
  - [42] F. Ritzert and L. Westfall, "Laser-Heated Floating Zone Production of Single-Crystal Fibers," Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, Technical Memorandum 4732, 1996.
  - [43] A. Breskin, "CsI UV photocathodes: history and mistery," *Nuclear Instruments and Methods A*, vol. 371, p. 116, 1996.
  - [44] D. Renker, "New trends on photodetectors", *Nuclear Instruments and Methods A*, vol. 571, pp. 1-6, 2007.
  - [45] R. G. Carvalho, "Fibras de mulite crescidas pela técnica de fusão de zona com laser", Universidade de Aveiro, Aveiro, Dissertação de Mestrado 2009.
  - [46] J.Y. Gesland, N.Yu. Kirikova, J.C. Krupa, V.N. Makhov, M. Runne, M. Queffelec, T.V. Uvarova, G. Zimmerer J. Becker, "Fast VUV emission of rare earth ions ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) in wide bandgap crystals," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 275-277, p. 205-208, 1998.
  - [47] S. Tavernier, A.J. Wojtowicz, M. Wisniewska, P. Bruyndonckx, P. Dorenbos, E. van Loef, C.W.E. van Eijk, L.A. Boatner D. Wisniewski, " $\text{LuPO}_4\text{:Nd}$  and  $\text{YPO}_4\text{:Nd}$ —new promising VUV scintillation materials," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 486, p. 239-243, 2002.
  - [48] J. Schreuer, B. Hildmann H. Scheneider, "Struture and properties of mullite - A review," *Jornal of the*

- European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 329-344, 2008.
- [49] S. C. Farmer A. Sayir, "Directionally Solidified Mullite Fibers," *Materials Research Society*, vol. 365, pp. 11-20, 1995.
- [50] S. Komarneni H. Schneider, *Mullite*, 1st ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.
- [51] Z. Tang L. Li, "Phase diagram prediction of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  System," *J. Mater. Technol.*, vol. 15, pp. 439-443, 1999.
- [52] S. Ronchetti, A. Costanzo D. Mazza, "Atomistic simulations on mullite  $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$  in a variable range of composition," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 367-370, 2008.
- [53] S. C. Farmer A. Sayir, "Directionally Solidified Mullite Fibers," *Materials Research Society*, vol. 365, pp. 11-20, 1995.
- [54] P. Angerer, A. Beran, H. Schneider D. Voll, "A new assignment of IR vibrational modes in mullite," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 30, p. 237-243, 2002.
- [55] C.H. Riischer, "Phonon spectra of 2:1 mullite in infrared and Raman experiments," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 23, pp. 50-55, 1996.
- [56] G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana W. T. Carnall, "A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$ ," *Journal of Chemical Physics*, vol. 90, pp. 3443-3457, April 1989.
- [57] W. Ryba-Romanowski M. A. Gusowski, "Inter- and Intraconfigurational Transitions of  $\text{Nd}^{3+}$  in Hexafluorocryolite-type  $\text{K}_3\text{YF}_6$  Lattice," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 14196-14201, 2008.
- [58] J. Yamamoto M. F. de Souza, "Mulita a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz," *Cerâmica*, vol. 45, 1999.
- [59] S. Tavernier, P. Dorenbos, M. Wisniewska, A. J. Wojtowicz, P. Bruyndonckx, E. van Loef, C. W. E. van Eijk, L. A. Boatner D. Wisniewski, "VUV Scintillation of  $\text{LuPO}_4:\text{Nd}$  and  $\text{YPO}_4:\text{Nd}$ ," *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*, vol. 49, pp. 937-940, Junho 2002.
- [60] Y. Usukib, M. Ishiic, M. Nikl M. Kobayashia, "Doping  $\text{PbWO}_4$  with different ions to increase the light yield," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 486, pp. 170-175, 2002.
- [61] J. Glodo, M. Klugerman, W. W. Moses, S. E. Derenzo, M. J. Weber K. S. Shah, " $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$  Scintillators for Gamma Ray Spectroscopy," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 50, pp. 2410-2413, 2003.
- [62] R. MeiBl, W. Hajdas, H. Henschel, H.-D. Gräf, G.G. Lichti, P. von Neumann-Cosel, A. Richter, V. Schönfelder R. Georgii, "Influence of radiation damage on BGO scintillation properties," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 413, pp. 50-58, 1998.
- [63] R. Nitsche, "Crystal Growth and Electro-Optic Effect of Bismuth Germanate,  $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp. 2358-2360, August 1965.
- [64] T. Ohachi K. Byrappa, *Crystal Growth Tecnology*. Norwich, New York/USA: William Andrew Inc., 2003.
- [65] I. Foldvari, C. A. Hunt J. J. Martin, "The low-temperature photochromic response of bismuth germanium oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, pp. 7554-7559, December 1991.
- [66] R. R. Akhmetshin, Y. A. Borovlieva, D. N. Grigoriev, V. A. Gusev, V. N. Shlegela, V. P. Smakhtinb Y. V. Vasiliev, "BGO crystals grown by a low thermal gradient Czochralski technique," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 379, pp. 533-535, 1996.
- [67] A. C. S. Mello, M. E. G. Valerio, Z. S. Macedo G. C. Santana, "Scintillating properties of pure and doped BGO ceramics," *Journal of the Materials Science*, vol. 42, pp. 2231-2235, 2007.
- [68] D. Petrova, S. H. Lin, K. Y. Hsu V. Marinova, "Optical and holographic properties of Fe+Mn co-doped  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystals," *Optics Communications*, vol. 281, pp. 37-43, 2008.
- [69] O. Korostynska, J. Harris, D. Morris, A. Arshak, E. Jafer K. Arshak, "Properties of BGO thin films under the influence of gamma radiation," *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 1493-1498, March 2008.
- [70] R. S. Silva, Z. S. Macedo F. A. A. Jesus, "Synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ceramic scintillators by the polymeric," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 100, pp. 537-541, Junho 2009.
- [71] Wai-Hoi Wong, "PET Camera Performance Design Evaluation for BGO and  $\text{BaF}_2$  Scintillators (Non-Time-of-Flight)," *Journal of Nuclear Medicine*, vol. 29, pp. 338-347, March 1988.

- [72] Y. Shao-Tang, W Song-Ming, Y. Jing-Lin, C. Hui, Z. Si-Jie, Z. Quing-Li Z. Xia, "Raman Spectrum Analysis on the Solid-Liquid Boundary Layer of BGO Crystal Growth," *Chinese Physics Letters*, vol. 24, pp. 1898-1900, 2007.
- [73] A. B. Meshalkin A. B. Kaplun, "Stable and metastable phase equilibrium in system  $\text{BizO}_3\text{-GeO}_2$ ," *Journal of Crystal Growth*, vol. 167, pp. 171-175, 1996.
- [74] O. Korostynska, J. Harris, D. Morris, A. Arshak, E. Jafer K. Arshak, "Properties of BGO thin films under the influence of gamma radiation," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1493-1498, 2008.
- [75] E. Bourret-Courchesne, S. E. Derenzo Y. Porter-Chapman, " $\text{Bi}^{3+}$  luminescence in  $\text{ABiO}_2\text{Cl}$  (A= Sr, Ba) and  $\text{BaBiO}_2\text{Br}$ ," *Journal of Luminescence*, vol. 128, pp. 87-91, 2008.
- [76] J. Métois, P. Rudolph G. Müller, *Crystal Growth - From Fundamentals to Technology*.: ELSEVIER, 2004.
- [77] C. M. Carbonaro, D. Chiriu, R. Corpino, N. Faedda, M. Marceddu, A. Anedda P. C. Ricci, " $\text{Ce}^{3+}$ -doped lutetium yttrium orthosilicate crystals: Structural characterization," *Materials Science and Engineering B*, vol. 146, pp. 2-6, 2008.
- [78] Carel W.E. van Eijk, "Inorganic-scintillator development," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 460, pp. 1-14, 2001.
- [79] L. Qin, S. Lu, H. Li G. Ren, "Scintillation characteristics of lutetium oxyorthosilicate ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ ) crystals doped with cerium ions," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 531, pp. 560-565, 2004.
- [80] K. Lebbou, S. Belkahla, L. Grosvalet, B. Hautefeuille, A. Caramanian, C. Dujardin, O. Tillement, C. Pedrini H. Farhi, "Fiber single crystal by LHPG technique and optical characterization of  $\text{Ce}^{3+}$  doper  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ," *Optical Materials*, vol. 30, pp. 1461-1467, 2008.